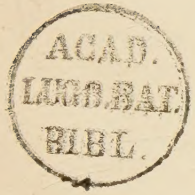
Das Maltoseanilid und die Anwendung des Anilins zur Isolierung der Maltose aus Dextringemischen

Dr. Ing. David Fleischhacker.

Das Maltoseanilid und die Anwendung des Anilins zur Isolierung der Maltose aus Dextringemischen.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) □□□□□ genehmigte Dissertation. □□□□□



Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

David Fleischhacker

aus Preßburg.

Referent:
Prof. Dr. Carl J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1912.

Preßburg 1912
Buchdruckerei Adolf Alkalay & Sohn.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0031

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner für die mir so reichlich zuteil gewordene Anregung und Unterstützung herzlich zu danken.

Einleitung.

Der sichere Nachweis und die genaue Bestimmung der Maltose neben anderen reduzierenden Zuckerarten und neben Dextrin, die Abscheidung der Maltose aus dextrinhaltigen Lösungen in Gestalt ihres Osazones, die Herstellung von reiner dextrinfreier Maltose und allgemein die Reindarstellung von Zuckern, die Wiederherstellung von Zuckern aus ihren Osazonen und Hydrazonen, die Herstellung von reinem, maltose-, oder dextrosefreien Dextrin sind alles mehr oder weniger schwierige Operationen, die nicht selten versagen.

Emil Fischer[1]) gelang es zuerst, aus den Osazonen durch Einwirkung von rauchender Salzsäure und Reduzierung des so entstandenen Osons Zucker wiederzugewinnen. Man gelangt so z. B. von der d-Glukose mittels des d-Glukosazons und d-Glukosons zur d-Fruktose; diese Reaktion weist daher einen allgemeinen Weg zur Überführung von Aldosen in die isomeren Ketosen an.

Herzfeld[2]) gibt an, daß die Phenylhydrazone der Zucker durch Benzaldehyd in ihre Komponenten zerlegt werden können, da Benzaldehyd eine stärkere Verwandtschaft zum Phenylhydrazin hat, als der

[1]) Berliner Berichte 21, 2631; 22, 87; 23, 2121.

[2]) Berliner Berichte 28, 442; Annalen 288, 114.

Zucker, dessen Hydrazon dargestellt wurde. Auf diese Weise können Zucker häufig abgeschieden, gereinigt oder rein dargestellt werden.

Nach Ruff und Ollendorf[1]) kann man sich zur Spaltung der Hydrazone oder Oxime der Zucker des Formaldehyds bedienen, um einen Zucker quantitativ und in reinem Zustande abzuscheiden.

Vorliegende Arbeit verfolgte den Zweck, eine leicht darstellbare Verbindung der Maltose zu finden, aus welcher dieselbe sich wieder zurückgewinnen ließe und diese Reaktion entsprechend anzuwenden. Man durfte dabei erwarten, daß sich damit auch die viel umstrittene Frage nach der Existenz der Lintnerschen Isomaltose lösen ließ.

[1]) Berl. 32, 3235.

Das Maltoseanilid.

Sorokin[1]) erhielt Maltoseanilid beim Erwärmen von Maltose mit einer Lösung von Anilin in 94%igem Alkohol und Fällen mit Aether als farblosen Syrup, der zu einer glasartigen Schmelze von bitterem Geschmack eintrocknete.

Schon der Umstand, daß Glukose[2]), Fruktose[3]), Galaktose[4]) und Laktose[5]) krystallisierte Anilide liefern, ließ vermuten, daß auch Maltoseanilid anders, als in syrupöser Form darstellbar sei, was sich bei teilweiser Abänderung der Sorokinschen Arbeitsweise auch bestätigte.

Wird das Sorokin'sche Maltoseanilid mit trockenem Aether energisch mit einem Pistill in einer Reibschale bearbeitet, so geht es in einen feinkörnigen, amorphen Zustand über. Dasselbe erreicht man, wenn man es im Soxhletschen Vacuumtrockenschrank bei 95 bis 100° trocknet, in beiden Fällen also durch Wasserentziehung.

Wendet man statt 94%igem Alkohol aber absoluten Alkohol bei der Darstellung des Maltoseanilids an, so fällt auf Zusatz von Aether das Anilid gleich amorph aus.

---

[1]) Journal f. praktische Chemie II, 37, 306.

[2]) Sorokin: Ber. 19, 513; 20, 783; Journal f. prakt. Chemie II, 37, 291.

[3]) Sorokin: Ber. 19, 513; Journ. f. prakt. Chem. II, 37, 291.

[4]) Sorokin: Ber. 19, 513; 20 R/783; Journ. f. prakt. Chem. II, 37, 291.

[5]) Sachsse: Ber. 4, 384; Sorokin: Journ. prakt. II, 37, 304.

Folgende Arbeitsweise hat sich zur Darstellung des Maltoseanilids am besten bewährt.

Man erhitzt krystallisierte Maltose mit frisch destilliertem (farblosem) Anilin und abs. Alkohol, und zwar auf je 10 g krystallisierte Maltose mit 15 g Anilin und 75 g abs. Alkohol im Erlenmeyer- oder Rundkolben unter Rückfluß im kochenden Wasserbad 1 Stunde. Die Flüssigkeitsmenge soll nicht mehr als die Hälfte des Gefäßinhaltes ausmachen, und der Stopfen gut schließen, um den Zutritt von Wasserdämmen zu vermeiden. Während des Erhitzens ist es vorteilhaft, mehrmals umzuschütteln. Man filtriert heiß von etwa nicht gelöstem durch ein Faltenfilter ab, läßt das Reaktionsgemisch erkalten, gießt es in dünnem Strahl in die sechsfache Menge trockenen Aethers unter Umschwenken desselben und läßt den gebildeten amorphen, flockigen weißen Niederschlag sich absetzen. Die überstehende Lösung muß vollständig klar sein.

Man saugt nun durch eine Nutsche ab; die Saugflasche soll die gesamte Flüssigkeitsmenge inkl. des Waschäthers auf einmal fassen können, um ein Entleeren derselben während des Saugens zu vermeiden. Das schneeweiße Anilid wird gut mit trockenem Äther gewaschen, wobei es immer mit Äther bedeckt bleiben muß, dann rasch auf einem Tonteller abgepreßt, und auf dem Tonteller in den bereitstehenden Vacuumexsikkator gebracht, wo man es 2—3 Stunden läßt. Wurde das Anilid nicht vollständig mit Äther von Alkohol befreit (ausgewaschen), so kann es mitunter selbst in Exsikkator teilweise in den syrupösen Zustand übergehen, was aber weiter nichts ausmacht, denn der Syrup läßt sich, wie schon oben erwähnt, im Vaccuumtrockenschrank vollkommen entwässern, und in pulverigen Zustand überführen.

Man bringt also nach 2—3stündigem Trocknen im Vacuumexsikkator die gesamte Menge in dünner Schicht auf flache Nickelschälchen und trocknet bei 95—100° im Vacuumtrockenschrank. Die syrupösen Teile pflegen sich bei dieser Behandlung stark aufzublähen. Es wird auf diese Weise das Maltoseanilid als amorphes, schneeweißes, sehr lockeres, intensiv bitterschmeckendes Produkt erhalten, das nunmehr ganz und gar nicht

hygroskopisch ist, und beliebig lange an der Luft unverändert bleibt. 0,2 g Substanz ergaben nach Dumas verbrannt 5,8 ccm Stickstoff als Mittel von zwei Bestimmungen, was einem Prozentgehalt von 3,25 Stickstoff statt der theoretischen Menge 3,3% anzeigt.

Bei Anwendung von Pyridin statt abs. Alkohol, wurde das Maltoseanilid in syrupöser Form erhalten.

Interessant ist das Verhalten der Maltose gegenüber Anilin allein.

5 g Maltose wurden mit 15 g frisch destilliertem Anilin in der Reibschale verrieben, in ein Erlenmeyerkölbchen gebracht, und im kochenden Wasserbade erhitzt. Schon nach einigen Minuten hatte sich die Maltose aufgelöst. Die Lösung wurde nun wieder mit 5 g Maltose verrieben, wieder erhitzt, und nach erfolgter Lösung der Maltose die Operation mit weiteren 5 g Maltose wiederholt. Auch diese Maltose löste sich glatt auf, und die Lösung bildete dann in der Hitze eine dicke Flüssigkeit, in der Kälte einen dicken Syrup. Mit abs. Alkohol versetzt und mit Äther gefällt, bildete sich ein flockiger Niederschlag, der in abs. Alkohol vollkommen löslich war, demzufolge löst sich Maltose in Anilin unter Bildung von Maltoseanilid.

Aus diesem Verhalten geht hervor, daß Maltose sich in Anilin leicht löst, leichter und rascher als bei Gegenwart von abs. Alkohol.

Maltoseanilid ist, wie die Anilide der übrigen Zukkerarten, ein ziemlich unbeständiger Körper, dessen wichtigste Eigenschaft ist, daß er schon beim Erhitzen mit Wasser sich in Maltose und Anilin spaltet, weshalb die Maltose aus dem Maltoseanilid wieder zurückerhalten werden kann. Dieselbe Spaltung bewirken selbstverständlich auch Säuren, wobei je nach der Konzentration die Maltose mehr oder weniger verändert wird.

Zur Gewinnung von Maltose aus dem Maltoseanilid werden 10 g des letzteren in 50 ccm Wasser gelöst, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad 5 Minuten zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wird wieder 5 Minuten erhitzt und ausgeschüttelt. Man prüft hernach einige Tropfen der Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefel-

säure in der Kälte auf Anilin. (Chlorkalk zeigt bloß das freie Anilin an, Kaliumbichromat und Schwefelsäure auch das in eventuell noch unzersetztem Anilid vorhandene Anilin.) Fällt die Probe positiv aus, so erhitzt man die Lösung und schüttelt sie noch einmal aus. Die nun maltoseanilid- und anilinfreie Maltoselösung wird zum Syrup eingedampft und nach Einrühren einiger Maltosekryställchen zur Krystallisation gebracht.

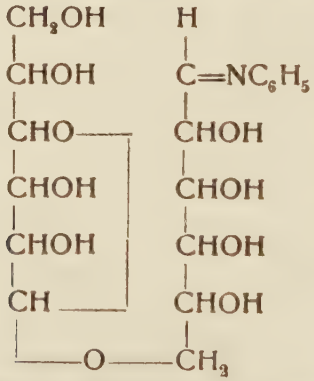
Maltoseanilid reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung kräftig. Beim Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht aus Maltoseanilid Maltosazon.

Löslichkeitsverhältnisse. Maltoseanilid ist leicht löslich im Wasser, in Methylalkohol, in 96%igem Alkohol, löslich in Eisessig, jedoch schon unter beginnender Zersetzung, ziemlich leicht löslich in abs. Alkohol in der Wärme, löslich in der Kälte. Es ist unlöslich in Äther, in Benzol, Chloroform und Essigester.

Sämtliche Versuche, Maltoseanilid in kristallisiertem Zustande zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

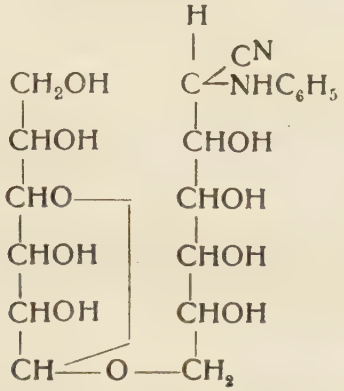
Maltoseanilid beginnt bei 130—140° zu sintern, und schmilzt bei 140—147° unter Bräunung zu einer glasigen Masse, welche bei 147—160° unter vollständiger Zersetzung in eine dunkelbraune Flüssigkeit übergeht.

Die Formel des Maltoseanilid ist aller Wahrscheinlichkeit nach:



Hiermit stimmt überein, daß das Anilid, wie alle echten Anilide, sich durch verdünnte Säuren, ja schon

durch heißes Wasser in seine Komponenten spalten läßt, und durch Blausäure die doppelte Bindung unter Bildung des Nitrils der Anilido-Maltosecarbonsäure gelöst wird[1]).



Sorokin nimmt für die Anilide der Zuckerarten die γ oxydische Bindung an, für das Glukoseanilid:

und Marchlewsky[2], Irvine und Gilmour[3]) versuchen dafür auch Beweise zu bringen.

Kondensationsprodukte von Maltose mit Derivaten des Anilins.

An dieser Stelle seien die Versuche erwähnt, Maltose mit verschiedenen Derivaten des Anilins zu kondensieren, wobei immer nach den beim Anilin selbst erprobten Bedingungen verfahren wurde. Maltose kondensiert sich leicht mit Derivaten des Anilins, so mit p.-, m.-, o.-, Nitranilin, mit p. Oxyanilin, mit α — und β — Naphtylamin u. a., jedoch sind die erhaltenen Körper nicht ganz einheitlicher Natur, sie enthalten mehr oder weniger unveränderte Maltose beigemengt. Sicher liessen sich dieselben auch maltosefrei erhalten, jedoch

[1]) Schiff: Annalen 154, 30; Strauß: Ber. 27, 1287.
[2]) Journ. prakt. II, 50, 95.
[3]) Chem. Centr. 1908, 1043; II, 936; 1909 II, 1989.

wurde von einer weiteren Reinigung derselben abgesehen, da es hauptsächlich darauf ankam, eine leicht in reinem Zustande darstellbare, und wieder in ihre Komkomponenten spaltbare Verbindung der Maltose zu gewinnen.

Darstellung von krystallisierter Maltose mittels des Maltoseanilids.

Behandelt man trockenes, zuckerfreies Dextrin, Erythro- oder höheres Achroodextrin mit Anilin und abs. Alkohol unter gleichen Bedingungen, wie bei der Maltoseaniliddarstellung angegeben, so geht nichts in Lösung.

Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, Maltose auf einfache Weise von Dextrinen zu trennen, und somit auch reine Maltose zu gewinnen.

Folgende Arbeitsweise hat sich am besten bewährt:

500 g prima Kartoffelstärke werden mit 500 g Wasser und mit 10 ccm eines Malzauszuges angerührt, und die Stärkemilch unter Umrühren langsam in 4 Liter kochendes Wasser gegossen. Die Temperatur sinkt dabei auf ungefähr 70°, und der Kleister verflüssigt sich fast momentan.

Man verzuckert nun bei 60° mit dem Rest des Malzauszuges bis zum vollständigen Verschwinden der Jodreaktion (Tüpfelprobe), tötet die Diastase durch Aufkochen der Maische ab und filtriert heiß durch ein großes Faltenfilter. Die klare Maische wird nun gespindelt und so ihr Gehalt an Trockensubstanz ermittelt, hierauf in einer gewogenen Porzellanschale soweit als möglich eingedampft, gewogen und daraus durch Substraktion der Trockensubstanz der Wassergehalt des Syrups berechnet, welcher nun mit 90%igem Alkohol ausgekocht wird.

Zu dieser und ähnlichen Operationen, bei welchen es darauf ankam, größere Mengen von Dextrin-Zuckermischungen mit Alkohol oder mit Anilin-Alkohol auszukochen, und den Rückstand bequem aus dem Gefäß zu entfernen, eignete sich am besten ein eiserner,

innen emaillierter Topf, mit dazu gehörigem luftdicht schließendem Deckel, durch dessen Öffnung mittels eines Korkes der Rückflußkühler angebracht wird. Als Wasserbad benutzt man einen passend großen Emailletopf, in welchen der eiserne Topf mittels seiner Henkel hineingesetzt, vom siedenden Wasser ganz umgeben wird, sodaß die Wärmeübertragung eine sehr günstige ist.

Der Syrup wird nun heiß in den ungefähr $3^1/_2$ Liter fassenden Topf gegossen, daselbst mit soviel 96%igem Alkohol versetzt, daß derselbe durch den Wassergehalt des Syrups in 90%igen übergeführt wird, und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man gießt dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit $1^1/_2$ Liter 96prozentigem Alkohol, erhitzt $1^1/_2$ Stunden, gießt den Alkohol ab, und wiederholt die Auskochung mit 1 Liter 90%igem Alkohol noch einmal, wonach der Rückstand der Hauptsache nach entzuckert sein wird.

Die alkoholischen Auszüge werden in einem ungefähr 1 Liter fassenden Topf von beschriebener Art im Vacuum zur Trockene gebracht, wobei man die Flüssigkeit in dem Maße, als der Alkohol verdampft, kontinuierlich zufließen läßt. Den erkalteten, spröden Rückstand entfernt man mittels eines starken Metallspatels aus dem Topf, pulverisiert ihn, verreibt ihn mit abs. Alkohol in der Reibschale, nutscht ab, wäscht mit Äther nach und trocknet vollends im Vacuumexsikkator.

Das trockene Pulver wird in Portionen von je 50 g mit 500 ccm abs. Alkohol und 75 g Anilin 1 Stunde im kochenden Wasserbad unter Rückfluß in Erlenmeyer- oder Rundkolben ausgekocht und die Lösungen heiß filtriert.

Es ist nun gar nicht notwendig, zur Gewinnung der Maltose aus der erhaltenen Lösung erst das Anilid mit Äther zu isolieren. Man verfährt vielmehr folgendermaßen:

Die Lösungen werden vereinigt und zunächst der Alkohol aus dem kochenden Wasserbad abdestilliert. Die rückständige Flüssigkeit wird in eine Porzellanschale gebracht, mit der doppelten Menge Wasser versetzt, und auf dem Wasserbad eine halbe Stunde zum

Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die wässerige Lösung vom Anilin im Scheidetrichter, erhitzt die erstere eine viertel Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden und schüttelt nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit Chloroform oder Äther gut aus. Man wiederholt das Erhitzen und Ausschütteln solange, bis die Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte keine Reaktion auf Anilin mehr gibt. Meistens ist dies nach 3—4maligem Ausschütteln der Fall. Sollten sich die beiden Flüssigkeiten im Scheidetrichter nur schwer trennen, so versetzt man aus einer Spritzflasche mit soviel Wasser, bis eine glatte Trennung stattfindet. Die erhaltene maltoseanilid- und anilinfreie Lösung wird nun entfärbt, indem man sie über Tierkohle filtriert. Die erhaltene klare und farblose Lösung wird zur Bestimmung der Trockensubstanz gespindelt, dann zum Syrup eingedampft und nach Beimengung einiger Maltosekryställchen zur Krystallisation gebracht, wobei man in guter Ausbeute krystallisierte Maltose gewinnt.

Isolierung der Dextrine.

Der Reindarstellung von Dextrinen stellen sich sehr viel Schwierigkeiten entgegen, welche zum großen Teil durch den kolloidalen Zustand derselben bedingt sind.

Fast stets gewinnt man die Dextrine durch Ausfällen derselben aus ihrer wässerigen Lösung mittels Alkohols. Grundlegend auf diesem Gebiete sind die Arbeiten Lintner und Düll's[1]), die die Reindarstellung der verschiedenen Abbauprodukte der Stärke durch Zerlegung der Syrupe mittels fraktionierter Lösung derselben in Alkohol-Wassermischungen verschiedener Konzentration zu erreichen versuchten. Diese langwierige, aber schließlich doch zum Ziele führende Arbeitsweise ist später zur Isolierrung der Dextrine nahezu unentbehrlich geworden.

Als Kriterien der Reinheit dienten die Unzerlegbarkeit mittels Alkohols und die Osazonreaktion, d. h.

[1]) Ber. 26, 2533; 28, 1531.

ein Dextrin wurde dann als Individuum betrachtet, wenn durch wiederholte fraktionierte Fällung immer ein Körper von gleichem Reduktions- und Drehungsvermögen zu erhalten war.

Da aber die Kohlenhydrate in Gemischen miteinander unter Umständen eine von den reinen Körpern oft gänzlich verschiedene Löslichkeit zeigen, so ist es leicht verständlich, daß auch diese Methode ihre Schwächen besitzt. Als Beispiel mag bloß angeführt sein, daß die Maltose in einem Dextrinsyrup, und die Dextrine in maltosehaltigem Alkohol viel leichter löslich sind als in reinem Alkohol. Aus diesem Grunde muß nach dem Verfahren von Lintner und Düll die Fraktionierung sehr lange fortgesetzt, und auch mit den Zwischenprodukten oft wiederholt werden.

Auf die zuletzt hingewiesene Tatsache ist es zurückzuführen, daß die Darstellung von reinem, zuckerfreien Dextrin, speziell Achroodextrin so großen Schwierigkeiten unterliegt.

In dem schon erwähnten kolloidalen Zustand der Dextrine, welcher besonders in alkoholischer Lösung zutage tritt, ist ein weiteres Hemmnis der Reindarstellung der Dextrine zu suchen. Man sollte der Ansicht sein, daß gerade diese Eigenschaft dazu beitragen müßte, die Dextrine von krystallisierenden Zuckern, z. B. durch Dialyse, zu befreien. Dies ist aber nicht der Fall, da wenigstens die niedrigen Dextrine nicht viel langsamer difundieren als Maltose und Dextrose.

Zur Darstellung zuckerfreien Dextrins mag wohl noch das von Ost, Grüters u. a. angewendete Verfahren der fortgesetzten Auskochung des zu entzuckernden Dextrins mit verdünntem Alkohol in Betracht kommen.

Die von Wiley angegebene Methode zur vollständigen Entzuckerung von Dextrin mit Cyanquecksilber ist nach Wilson[1]) nicht brauchbar, da das Cyanquecksilber den Zucker zwar zerstört, aber gleichzeitig auch die Carbonylgruppen der Dextrine nicht intakt läßt.

Dadurch erklärt sich auch, daß Brown und

[1]) Chemical News. 65 (1892), 169.

Morris[1]), die nach dieser Methode arbeiteten, ein ganz und gar nicht reduzierendes Dextrin erhalten konnten[2]). Zur Beurteilung, ob ein Dextrin zuckerfrei ist, dient die Osazonprobe und der Gärversuch.

Bei ersterer darf kein in abs. Alkohol lösliches Osazon entstehen, letzteren nimmt man am besten im Einhorn'schen Gärungs-Saccharometer vor.

Schwierig ist es auch, Dextrin aschefrei zu erhalten. Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Ätzbaryts zur Reindarstellung von Dextrinen ungeeignet, ganz abgesehen davon, daß Ätzbaryt die Dextrine auch chemisch verändert.

Wendet man die Gärung zur Befreiung der Dextrine von Zuckerarten an (die Befreiung ist nie absolut), so gelangen viele Stoffwechselprodukte der Hefe, namentlich stickstoffhaltige, in das Dextrin, von welchen es durch Fällung mit Bleiessig oder mit Tannin (nach Mohr) zu befreien ist.

Dextrine halten Alkohol mit großer Kraft fest, weshalb dieselben nur schwer trocken zu erhalten sind. 4—6stündiges Trocknen im Soxhlet'schen Vacuumtrockenschrank bei 95—100° führt jedoch meistens zum Ziele. Die Anwendung des Anilins zur Entzuckerung der Dextrine bedeutet einen Fortschritt auf diesem Gebiet.

Wie schon erwähnt, löst sich die Maltose (auch Dextrose), mit Anilin und abs. Alkohol behandelt, vollständig auf, während Dextrine (abgesehen von den sogenannten Maltodextrinen s. u.) bei derselben Behandlung völlig unangegriffen bleiben. Behandelt man Erythro- oder Achroodextrin mit abs. Alkohol und Anilin, so geht nichts in Lösung. Dieser Umstand kann benutzt werden, um auf einfache Weise Dextrine in ganz zuckerfreiem Zustande darzustellen.

Darstellung von zuckerfreiem Achroodextrin.

1 kg prima Kartoffelstärke wurde mit 1 Liter Wasser und mit 200 ccm eines Malzauszuges 1:4 angerührt und die Stärkemilch langsam unter Umrühren in 8 Li-

[1]) Journal of the chemical society 1885, 527.

[2]) Scheibler u. Mittelmeier: Ber. 33, 3074.

ter kochendes Wasser gegossen. Die Temperatur sank dabei auf ungefähr 70° und der Kleister verflüssigte sich fast momentan. Man verzuckerte mit dem Rest des Malzauszuges (600 ccm) bei 60° bis zum Verschwinden der Jodreaktion, erhitzte zum Sieden, ließ dann erkalten, versetzte die Maische mit 200 g frischer Bierhefe und ließ 48 Stunden gären. Die vergorene Maische wurde nun durch ein großes Faltenfilter, am besten durch ein gehärtetes Schleicher- und Schüll'sches, filtriert und die Lösung mit Bleiessig in geringem Überschuß versetzt. Hierauf wurde abfiltriert und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Die vom Bleisulfid abfiltrierte, vollkommen klare Lösung wurde auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale soweit als möglich eingedampft, wobei infolge der fortwährenden Hautbildung gut mit einem Glasstabe umgerührt werden mußte. Der Syrup wurde heiß in den schon beschriebenen Topf von $3^1/_2$ Liter Inhalt gegossen, innig mit 1 Liter 96%igen Alkohol und und 100 g Anilin vermengt, und 2 Stunden im kochenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde heiß abgegossen und der zähe Rückstand in eine Reibschale gebracht, wo er mit abs. Alkohol zu einem feinen Pulver verrieben wurde. Letzteres wurde mit einem Liter abs. Alkohol und 50 g Anilin eine Stunde ausgekocht, und nach dem Abgießen der heißen Lösung zur Entfernung des anhaftenden Anilins eine Stunde mit einem Liter abs. Alkohol unter Rückfluß erhitzt (Methylalkohol oder 96%iger Alkohol ist zu diesem Zweck nicht gut verwendbar, da das Dextrin damit in der Hitze leicht zusammenbackt und die Reinigung somit eine unvollständige beibt. Mit abs. Alkohol hingegen bleibt es auch in der Hitze pulverig.) Der pulverige Rückstand wurde nach dem Abgießen des Alkohols in 300—400 ccm Wasser gelöst, und die Lösung solange mit Äther ausgeschüttelt, bis die Chlorkalkreaktion die vollständige Entfernung des Anilins anzeigte. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade zu einem in der Hitze dickflüssigen Syrup eingedampft, welcher in ganz kleinen Portionen zu zwei Liter in einem weithalsigen Kolben sich befindlichen abs. Alkohol gegossen wurde, wobei man

fortwährend umschüttelte. Das Dextrin setzte sich als feiner weißer, pulveriger Niederschlag sofort ab und konnte abgenutscht werden. Nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Soxhletschen Trockenschrank bei 95—100° stellte es ein weißes bis gelbliches, ganz unhygroskopisches, geschmackloses Pulver dar, welches absolut frei von Maltose war, wovon man sich durch einen Gärversuch im Einhornschen Gärungsaccharometer überzeugte, welchem parallel man auch einen Versuch mit der Hefe allein ausführte. Das Dextrin muß natürlich auch möglichst frei von Asche und Eiweißstoffen sein. Erstere wurde durch Verbrennen und Glühen von 5 g Dextrin im Platintigel bis zur Gewichtskonstanz, bestimmt. Aschegehalt $^1/_2$ Prozent. Auf letztere prüft man durch Verbrennen auf dem Platinspatel. Bei Anwesenheit von Eiweißstoffen tritt ein Horngeruch auf. Das reine Dextrin zeigte eine Reduktion von 12% und eine spezifische Drehung von 192°.

Die überraschend leichte Trennung der Maltose von den Dextrinen mittels der Anilinmethode veranlaßte Herrn Prof. C. J. Lintner, mich mit der Lösung der Frage zu betrauen, ob sich unter den diastatischen Umwandlungsprodukten der Stärke, und somit auch im Biere, eine „Isomaltose" befindet oder nicht.

Der Gedanke, von dem die zu unternehmende Arbeit ausging, war folgender: Ist die „Isomaltose" eine Biose von Art der Maltose, so wird sie sich analog der Maltose durch Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol von den Dextrinen glatt trennen und auf diese Weise einwandfrei darstellen lassen. Ist dagegen die „Isomaltose" ein Gemisch von Maltose und Dextrin, so war auch hier die Erwartung begründet, daß sie sich glatt in beide Komponenten werde spalten lassen.

Bevor ich meine eigenen Versuche beschreibe, sei es mir gestattet, die Entwicklungsgeschichte des diastatischen Stärkeabbauprozesses in besonderem Zusammenhang mit der „Isomaltose-Frage" kurz zu skizzieren.

*

Das Studium der Umwandlungsprodukte der Stärke durch Diastase hat vor etwa einem Jahrhundert seinen Anfang genommen, ist aber noch weit von einem allseits befriedigenden Abschluß entfernt.

Das Interesse, welches diesem Teile der chemischen Wissenschaft entgegengebracht wurde, war ein sehr großes. Viele hervorragende Forscher haben sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, ohne jedoch völlige Klarheit in das schier rätselhafte Dunkel, welches anfangs über demselben schwebte, zu bringen. Die lük-

kenlose Kenntnis der Stärkeumwandlungsprodukte ist von großer praktischer Bedeutung. Wird doch bei der Bereitung des Bieres der Maischprozeß so geleitet, daß nur ein Teil des im Malz vorhandenen Stärkemehls später der Gärung anheimfällt, während der Rest in einer unvergärbaren, von der Stärke verschiedenen Form zurückbleibt, und hauptsächlich den Extrakt des Bieres ausmacht. Durch die Zusammensetzung des Extraktes bezüglich der Kohlenhydrate sind Eigenschaften des Bieres, wie Nährwert, das Schaum- und Kohlensäurebindungsvermögen, sowie die Vollmundigkeit zum größten Teil bedingt. Leicht verständlich ist daher das Bestreben, einen tieferen Einblick in die Natur der Stärkeumwandlungsprodukte zu erhalten, denn umso sicherer ist eine wissenschaftliche, leicht kontrollierbare Führung des Brauprozesses zu erzielen.

*

Vauquelin[1]) beobachtete im Jahre 1811, daß Stärke beim Erhitzen einen gummiähnlichen Stoff liefert: die erste Andeutung der Bildung von Dextrin.

In das Jahr 1812 fällt die epochemachende Entdekkung Kirchhoffs[2]), daß Stärke beim Kochen mit verdünnten Säuren einen krystallisierbaren Zucker, Dextrose, liefert und Vogel[3]) zeigte ein Jahr später, daß bei dieser Reaktion gleichzeitig ein gummiähnlicher Stoff entsteht.

Im Jahre 1814 fand Kirchhoff[4]) daß gewisse Eiweißstoffe, welche in Getreidesamen, besonders in gekeimten, vorkommen, eine ähnliche Wirkung auf Stärke ausüben, wie verdünnte Säuren, und Payen und Persoz[5]) nennen dieses verzuckernde Agens: Diastase.

Biot und Persoz untersuchten die obenerwähnten Gummisubstanzen (1833) und fanden, daß dieselben die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts drehen, weshalb sie ihnen den Namen: Dextrine beilegten.

---

[1]) Bulletin Pharm. 3, 54.
[2]) Schweiggers Journ. 4, 108.
[3]) Schweiggers Journ. 8, 50.
[4]) Schweiggers Journ. 14/389.
[5]) Annales de chemie et de physique (2) 52, 72.

Die Färbung der Stärke und einiger ihrer Umwandlungsprodukte mit Jodlösung wurde schon 1812 von Colin und Gauthier entdeckt.

Bis 1860 erklärte man sich die durch Säure und Diastase hervorgerufene Veränderung der Stärke allgemein dadurch, daß die Dextrose durch Verzuckerung des Dextrins entstehe, d. h. daß die Stärke bei dem Hydratisationsprozeß zunächst in Dextrin, und erst dieses dann in Zucker verwandelt wird. Die Hauptverfechter dieser Ansicht, Payen und Schwarzer, gerieten daher in starken Widerspruch mit Musculus[1]), der im Jahre 1860 bewies, daß diese Ansicht nicht richtig ist, vielmehr daß Stärke sich unter Wasseraufnahme zu gleicher Zeit in Dextrin und Zucker spalte, etwa nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke}}{3\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrin}}{2\,C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Grießmayer (1871) unterschied schon zwei verschiedene Dextrine, O'Sullivan ebenfalls (1872) und Brücke nannte dieselben nach ihrem Verhalten gegen Jodlösung Erythro- und Achroodextrine. O'Sullivan war es, dessen Versuche die Wege zur endgültigen Lösung der Frage ebneten, indem er unumstößlich nachwies[2]), was schon de Sausure (1819) und Dubrunfaut (1847, 1849) behaupteten, nämlich, daß der durch Diastase gebildete Zucker nicht Dextrose, sondern eine Biose, Maltose, sei, und indem er die bei der Verzukkerung entstehenden Dextrine näher untersuchte.

Zwei Theorien standen sich lange Zeit gegenüber: Die von O'Sullivan und Herzfeld einerseits und die von Musculus und Gruber[3]) andererseits.

Nach der ersten sind die Hauptverschiedenheiten der Dextrine, auch in ihrem Verhalten gegenüber Diastase, nicht durch die verschiedene Molekulargröße derselben, sondern durch die verschiedene Anordnung der das Dextrinmolekül aufbauenden Atome, durch eine innere Isomerie bedingt.

---

[1]) Comptes rendus 54, 194; Ann. de chim. et de phys. (3) 60, 203

[2]) Journ. of the chem. soc. 1872 (25), 579.

[3]) Bull. de la soc. chim. 1878, XXX., 54.

Der Stärkeabbau besteht nach Herzfeld in einer aufeinanderfolgenden Umwandlung der Stärke in Amylodextrin, Erythro- und Achroodextrin; letzteres wird wieder weiter in einen neuen Körper, der bezüglich seiner Eigenschaften zwischen Maltose und Dextrin steht, und in Maltose verwandelt. Herzfeld bezeichnet diesen neuen Körper als Maltodextrin.

Nach der zweiten Anschauung, die später von Brown und Héron unterstützt wurde[1]) sind die Dextrine nicht metamere, sondern polymere Stoffe, deren Molekulargröße umso bedeutender ist, je höher das optische Drehungsvermögen. Das anfangs große Molekül der löslichen Stärke vermindert sich im Laufe des Hydratisierungsprozesses immer mehr und gehen dabei die anfangs hohen Dextrine successive durch Erythro- und Achroodextrin in Maltodextrin und Maltose über.

In seiner 1879 erschienenen Arbeit über Maltodextrin bezeichnet Herzfeld[2]) die Temperatur von 65° als einen Abschnitt in der Wirkungsweise der Diastase auf Stärke. Schon Märcker war es aufgefallen, daß bei einer Maischtemperatur von 65—70° es nie gelingen wollte, krystallisierte Maltose aus dem Verzuckerungsgemisch zu erhalten. Herzfelds Vermutung, daß daran ein neben der Maltose vorhandener, in Alkohol löslicher Körper die Schuld trage, bestätigte sich dadurch, daß es ihm gelang, aus dem in Alkohol löslichen Teil des Verzuckerungsgemisches einen Körper zu isolieren, der bezüglich seiner Eigenschaften zwischen der Maltose und Achroodextrin zu stehen kommt, mit $\alpha_D = 171°$ und R = 33%.

Nach Brown und Morris[3]) entsteht aus Stärke unter den günstigen Bedingungen ausschließlich Maltose und ein nicht reduzierendes Dextrin und zwar 80,9% Maltose neben 19,1% Dextrin.

Bei beschränkter Einwirkung der Diastase, bei 70°, entsteht jedoch neben dem nicht reduzierenden Dextrin

---

[1]) Journ. of the chem. soc. 1879, 596.

[2]) Dissertation Halle 1879, Ber. 1879, 2120.

[3]) Journ. of the chem. soc. 1885, 527. The Brewers Guardian 1885, 251; Wochenschrift f. Brauerei 1885, 722.

noch ein dritter Körper mit, R. = 34,6% und α_D = 174°, für dessen einheitliche Dextrinnatur die Unvergärbarkeit mit Saccharomyces cerevisiae spricht. Bei 50 bis 60° mit Diastase behandelt, geht es vollständig in Maltose über. Für diese Substanz nehmen Brown und Morris die Herzfeld'sche Benennung: Maltodextrin an und führen einige Verschiedenheiten in den Eigenschaften beider auf eine Verunreinigung des Herzfeld'schen Präparates zurück. So zum Beispiel nimmt Herzfeld für sein Maltodextrin völlige Vergärbarkeit an, während Brown und Morris es für unvergärbar halten.

In einem späteren Artikel über diesen Gegenstand erklärt Herzfeld[1]) diese Verschiedenheit durch die zur Anwendung gelangten Hefen. Er wendete bei seinen Versuchen gewöhnliche Preßhefe an, Brown und Morris aber obergärige Bierhefe. Preßhefe enthalte aber auch andere Spezies der Hefe, so daß der Unterschied in der Vergärbarkeit dadurch wohl erklärlich sei.

Zum Beweis, daß ihr Maltodextrin kein Gemenge ist, führen Brown und Morris folgende Punkte an:

a) Ein Gemenge von Maltose und Dextrin von gleichem Dreh- und Reduktionsvermögen, wie Maltodextrin ist durch einfache Behandlung mit Alkohol in seine Bestandteile zu zerlegen.

Maltodextrin ist auf keine Weise durch Alkohol zerlegbar, sondern wird gelöst und gefällt als einheitliche Substanz.

b) In einem Gemenge von Maltose und Dextrin kann man mittels obergäriger Bierhefe die Maltose vergären, während das Dextrin unverändert bleibt.

Maltodextrin in derselben Weise behandelt, ist gänzlich unvergärbar.

c) Wenn eine Gemenge von Maltose und Dextrin mit Malzauszug bei 50—60° C behandelt wird, so bleibt stets ein Dextrin übrig.

Maltodextrin in gleicher Weise mit Malzauszug behandelt, wird vollständig in Maltose übergeführt, sein Amylin- oder Dextrinanteil hinterläßt kein Dextrin.

[1]) Ber. 18, 3469.

[2]) Moritz u. Morris, Handbuch der Brauwissenschaft, (deutsch von W. Windisch).

Für das Maltodextrin nehmen Brown und Morris die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_{20}O_{10})_2\\(C_{12}H_{22}O_{11})\end{matrix}\right\}$ an.

Die von Brown und Héron aufgestellte Theorie des Stärkeabbaues läßt die Bildung eines Körpers mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Maltodextrins nicht zu. Brown und Morris stellten daher eine neue Theorie, die Amylointheorie, auf, welche alle bekannten Thatsachen auf dem Gebiete der Stärkeverzuckerung umfassen und erklären sollte.

Sie nahmen zunächst an, daß das Stärkemolekül aus fünf komplexen Amylingruppen $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$ bestehe, von denen vier um die fünfte angeordnet sind. Die Stärke zerfällt bei der Einwirkung der Diastase in diese fünf Amylingruppen. Vier derselben hydratisieren sich zu Maltodextrin und Maltose, die fünfte, die mittelständige, bleibe unangegriffen und liefere das beständige nicht reduzierende Dextrin.

$$\underset{\text{Amylingruppe}}{(C_{12}H_{20}O_{10})_3} + H_2O = \underset{\text{Maltodextrin}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_{22}O_{11}\\(C_{12}H_{20}O_{10})_2\end{matrix}\right\}}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{22}O_{11}\\(C_{12}H_{20}O_{10})_2\end{matrix}\right\} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{3\,C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Sehr bald aber modifizierten Brown und Morris diese ihre Anschauung. Sie kamen nämlich im Verlaufe verschiedener Arbeiten über die Bestimmung der Molekulargewichte von Kohlenhydraten[1]) zu dem Ergebnis, daß die verschiedenen Dextrine nur geringe Differenzen bezüglich ihrer Gefrierpunkts-Erniedrigung aufweisen, folglich in ihrer Molekulargröße nicht erheblich von einander abweichen können, demzufolge die O'Sullivan- und Herzfeld'sche Anschauung über die Natur der Dextrine die richtige gewesen wäre. Das Molekulargewicht der löslichen Stärke konnten sie nach der Raoult'schen Methode nicht bestimmen. Hingegen fanden sie für das sorgfältig gereinigte beständige Dextrin eine Zahl, welche auf die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ schließen ließ. Da nach ihrer Anschauung

[1]) Journ. of the chem. Soc. 1888, 610; 1889, 449 u. 462. Wochenschrift f. Brauerei 1889, 683.

das Stärkemolekül, aus welchem das Dextrin entstand, aus fünf solchen Dextrin- oder Amylingruppen bestand, so legten sie der löslichen Stärke die Formel $5\,(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ bei. Bei der Einwirkung von Diastase zerfällt die Stärke zunächst in die fünf $(C_{12}H_{10}O_{10})_{20}$ Gruppen, eine davon bleibt intakt und bildet das beständige Dextrin, vier werden weiter abgebaut zu Amyloinen verschiedener Größe, Maltodextrin und Maltose.

Nach Brown und Morris sind die Eigenschaften des Bieres, der Vergärungsgrad, Schaumhaltigkeit, Glanz, Haltbarkeit, Geschmack und die Nachgärung stark von der Menge der darin anwesenden Amyloine abhängig. Durch künstlichen Zusatz solcher, nach patentiertem Verfahren hergestellter Amyloine zur Würze, sollte der Brauer ein Mittel besitzen, die Eigenschaften des Bieres nach Wunsch zu beeinflußen.[1])

Brown und Morris arbeiteten auch auf Grund ihrer Erfahrungen eine Methode aus, welche eine Bestimmung der sogenannten freien Maltose neben den reduzierenden Dextrinen (Amyloinen)[2]) ermöglichen sollte.

*

Im Jahre 1890 gab Emil Fischer[3]) die Synthese einer neuen Biose bekannt, welche er beim Einwirken von kalter rauchender Salzsäure auf Dextrose erhielt. Den Zucker in reinem Zestande abzuscheiden, gelang ihm nicht; er identifizierte ihn aber durch sein Osazon, dessen Analyse auf das einer Biose von der Zusammensetzung der Maltose stimmte.

Von der Maltose unterschied sich der neue Zucker durch seine Nichtvergärbarkeit und durch sein wesentlich niedriger schmelzendes Osazon (150—153° gegen 200°), dessen Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse von denen des Maltosazons verschieden sind.

Scheibler und Mittelmeier[4]) stellten fest, daß der Stärkezucker des Handels neben Glukose eine

[1]) The Brewing Trade Review 1891; Wochenschr. f. Brauerei, 1891, 471 u. 496.

[2]) Transakt. of the Laboratory Club Bd. III. Woch. f. Brauer. 1890, 377.

[3]) Ber. 1890, 3687.

[4]) Ber. 1890, 3075.

kleine Menge einer unvergärbaren Biose enthalte, und kamen auf Grund einer späteren Untersuchung zu der Anschauung[1]), daß die Bildung derselben auf eine weitere Einwirkung der Säure auf schon gebildete Glukose, also auf Reversion, zurückzuführen sei. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse des Osazons ließen auf Identität ihrer Substanz mit der Fischer'schen Isomaltose schließen.

Im selben Jahre (1891) machte C. J. Lintner[2]) die Beobachtung, daß mittels essigsaurem Phenylhydrazin aus Bier und Bierwürze ein Osazon abzuscheiden ist, „bestehend aus ungemein feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten, dottergelben Nädelchen, welche beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum sich orangenrot färbten und nach weiterem Trocknen bei 100° zu einem dunkelgelben Pulver zerreiblich waren." Sein Schmelzpunkt lag bei 150—153°.

Diese Eigenschaften kommen dem von Emil Fischer hergestellten synthetischen Isomaltosazon auch zu. Lintner sah sich daher berechtigt, die Identität beider Substanzen anzunehmen, und die Analyse des aus der Bierwürze gewonnenen Osazons bekräftigte ihn darin.

Zur Abscheidung von „Isomaltosazon" aus der Würze wurde dieselbe vor dem Behandeln mit Phenylhydrazin dialysiert. Aus dem ersten Dialysat erhielt Lintner hauptsächlich Maltosazon neben Glukosazon, aus den folgenden Dialysaten überwog des „Isomaltosazon".

Das Vorkommen der „Isomaltose" in der Würze führte Lintner auf die Bildung derselben beim Maischprozeß zurück.

In zwei folgenden Abhandlungen[3]) teilte er die Reinstellung der „Isomaltose" mit. Aus der bei 67° C bereiteten Maische wird die Maltose mittels Preßhefe vergoren, und aus der filtrierten Gärflüssigkeit durch Einengen, Dialysieren, fraktionierte Alkoholfällungen und Behandeln mit Tierkohle zirka 10 Prozent der an-

[1]) Ber. 1891, 301.

[2]) Zeitschr. f. d. Ges. Brauw. 1891, 281.

[3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1892, 6. Zeitschr. f. ang. Chemie 1892, 263.

gewendeten Stärkemenge als syrupöse „Isomaltose“ erhalten, die durch wiederholte Fällung mit abs. Alkohol sich in ein hygroskopisches, unvergärbares, amorphes Pulver von süßem Geschmack und $\alpha_D = 140^0$; R = 83% überführen ließ. Die „Isomaltose“ erwies sich als äußerst empfindlich gegen höhere Temperaturen. Bei 85° tritt Bräunung, verbunden mit Entwicklung von Röstaroma ein. Lintner ist daher der Meinung gewesen, daß beim Darren des Malzes es vorzugsweise die „Isomaltose“ ist, welche das Röstaroma bildet, eine Annahme, welche durch Lintner und G. Düll[1]) als unzutreffend erwiesen wurde, indem in einer Untersuchung über die wasserlöslichen Kohlehydrate des Darrmalzes nur Invertzucker und Rohrzucker zu finden waren.

Inzwischen waren aber schon die ersten Angriffe gegen die Existenz der Lintner'schen „Isomaltose“ erfolgt[2]). Besonders die englischen Chemiker wendeten sich gegen eine Annahme von „Isomaltose“ unter den Stärkeumwandlungsprodukten mit der Behauptung, daß die Substanz, welche als Lintner'sche „Isomaltose“ angesprochen werde, nichts anderes als ein Gemenge von Maltose mit Maltodextrin von Brown und Morris sei.

Die Eigenschaften des Osazons seien nicht zwingend für die Annahme, daß die Substanz mit Isomaltose identisch ist.

Dagegen wendet sich nun Lintner[3]), indem er darauf hinweist, daß weder die Fischer'sche noch die Gallisin-Isomaltose in Substanz gewonnen wurden, daß aber die Identität aller drei Osazone auch die Identität der Zucker wahrscheinlich mache.

Gleichzeitig[4]) wendet er sich gegen die Amylointheorie von Brown und Morris, die in ihrer jetzigen Form unhaltbar sei, die Maltodextrine seien nichts anderes, als ein Gemenge von „Isomaltose“ und Dextrin.

Er verzuckerte Stärke bis $\alpha_D = 170^0$. Mittels Dia-

---

[1]) Chem. Zeit. 1893, 67.

[2]) The Brewing Trade Review 1892.

[3]) Wochenschr. f. Brauerei 1892, 245.

[4]) Lintner u. Düll: Z. f. d. ges. Brauw. 1892, 145; Z. f. ang. Chem. 1892, 263; Ber. 1893, 2533.

lyse und langandauernder Fraktionierung mit Alkohol erhielt er zwei Hauptfraktionen, mit $\alpha_D = 140^0$ und $\alpha_D = 190^0$. Eine Substanz, deren spezifische Drehung zwischen diesen beiden Zahlen liege, also eine dem Maltodextrin entsprechende Substanz, konnte Lintner nicht erhalten, woraus er schloß, daß Maltodextrin eben ein Gemisch dieser beiden Fraktionen sei, ein Gemisch von Dextrin ($\alpha_D = 190^0$) mit „Isomaltose" ($\alpha_D = 140^0$).

G. Düll[1]) untersuchte den Bierextrakt auf seine Bestandteile und fand auf 100 Teile Extrakt 45—50 Teile Dextrin (Erythro- und Achroodextrin), ferner 25 Teile „Isomaltose", zirka sechs Teile Maltose und 4—5 Teile Glukose und Fruktose.

Um die Beziehungen der „Isomaltose" zu dem Maltodextrin Herzfeld's und Brown und Morris' festzustellen, beauftragte Lintner A. Schifferer mit der Darstellung des Maltodextrins nach beiden Methoden. Schifferer[2]) kam dabei zu negativen Resultaten, und schloß daraus, daß die von Herzfeld und Brown und Morris beschriebenen Maltodextrine Gemenge von „Isomaltose" mit Dextrin gewesen wären. „Bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke sind die einzigen Produkte Dextrin, beziehungsweise Dextrine, Isomaltose und Maltose. Sogenannte „Amyloine", in ihren Eigenschaften zwischen Maltose und Dextrin stehende Körper, treten dabei nicht auf. Ebenso existiert das Maltodextrin Herzfeld's nicht."

Im übrigen bestätigte Schifferer sämtliche früheren Angaben Lintner's bezüglich der Eigenschaften der „Isomaltose". Lintner selbst aber korrigierte sie durch die Feststellung[3]), daß sein Produkt gärungsfähig, ja sogar vollständig vergärbar ist, wenn große Mengen Hefe unter günstigen Bedingungen angewendet werden, speziell bei Gegenwart von Peptonen und Mineralnährstoffen. Festgestellt sei aber, daß auch unter den bestmöglichsten Bedingungen „Isomaltose" viel langsamer vergärt als Rohrzucker, Maltose oder Dextrose.

---

[1]) Chem. Zeit. 1892, 1178.

[2]) Über die nichtkristallisierenden Produkte der Einwirkung der Diastase auf Stärke. Dissertation Kiel 1892.

[3]) Ber. 1893, 2533; Z. f. d. ges. Brauw. 1892, 106.

Infolge dieser Resultate haben Lintner und Düll bei der Darstellung der „Isomaltose“ es von nun an vorgezogen, die Gärung zu unterlassen, da ja die Maltose nur mit sehr viel Hefe vollständig und dann auch die „Isomaltose“ zum großen Teil mit vergäre.

Die erste Annahme Lintner's, die „Isomaltose“ werde durch Diastase vollständig in Maltose übergeführt, wurde sehr bald von Lintner selbst dahin berichtigt[1]), daß seine „Isomaltose“ nicht immer völlig durch Diastase in Maltose übergeführt werde. Dies konstatierte auch Munsche[2]), indem sein Versuch, ob eine zwanzigstündige Einwirkungsdauer die „Isomaltose“ vollständig in Maltose zu überführen vermag, verneinend ausfiel.

Eine „Isomaltose“, die Lintner, allerdings nicht rein, durch Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke gewann, wurde überhaupt nicht von Diastase angegriffen, woraus Lintner schloß, daß die beiden „Isomaltosen“ Isomere sind. Er veröffentlichte auch bald darauf eine ausführliche Arbeit über die Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure[3]), und kam darin zu dem Schluß, daß dabei überhaupt keine Maltose, sondern neben Dextrose nur „Isomaltose“ entstehe, welche sich als stark gärungsfähig erwies.

Nach Lintners und Düll's Arbeiten bilden sich bei beiden typischen Stärkeabbauprozessen folgende Produkte:

Mit Oxalsäure	Mit Diastase
Stärke	Stärke
Amylodextrin	Amylodextrin
Erythrodextrin I	Erythrodextrin I
Erythrodextrin II α	—
Erythrodextrin II β	—
Achroodextrin I	Achroodextrin I
Achroodextrin II	Achroodextrin II
Isomaltose	Isomaltose
—	Maltose
Glukose	—

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1894, 378.
[2]) Wochenschr. f. Brauerei 1894, 1372.
[3]) Ber. 1895, 1522.

Durch die Auffindung von Achroodextrin II unter den Einwirkungsprodukten von Oxalsäure auf Stärke sahen sich Lintner und Düll veranlaßt[1]), die diastatischen Einwirkungsprodukte nochmals auf die Gegenwart dieses Dextrins zu untersuchen. In der Tat gelang es ihnen auch, durch eingehende Fraktionierung mit Alkohol ein Dextrin zu isolieren, das dem Achroodextrin II entsprach. Sie bestimmten das Molekulargewicht beider Achroodextrine nach der Raoult'schen Methode, und gaben dem Dextrin die Formel $\begin{matrix}(C_{12}H_{20}O_{10})_2\\(C_{12}H_{22}O_{11})\end{matrix}\}$, welche auch dem Maltodextrin von Brown und Morris und Herzfeld's zukommt. $\alpha_D = 183^0$, R = 26,8%. Die Säuredextrine sind nach Lintner und Düll mit den entsprechenden Diastasedextrinen identisch.

Die über die „Isomaltose" ins Rollen gekommene Frage veranlaßte Mittelmeier[2]) zur Prüfung des diastatischen Verzuckerungsprozesses. Er fand dabei eine Zuckerart mit bei 145—148° schmelzendem Osazon und nannte dieselbe: Metamaltose.

Die folgenden Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Vergärbarkeit der „Isomaltose".

Nach Lintner's[3]) Annahme ist die „Isomaltose" unter den günstigsten Bedingungen (S. 30) vollständig, wenn auch langsam vergärbar.

Ein Anhänger der Lintner'schen „Isomaltose" ist Hiepe. In einer Untersuchung über die Amylointheorie von Brown und Morris[4]) bezeichnet er die Amyloine (Maltodextrine) als Gemische von Glukose, Maltose, Lintner'scher „Isomaltose" und Dextrin. In weiteren Untersuchungen kam er zu dem Schluß, daß die „Isomaltose" durch Diastase vollständig in Maltose überführbar sei. Ebenso fand er, daß der Fermentationsgrad der „Isomaltose" in hohem Grade von der Art der angewendeten Hefe abhängig ist.[5])

[1]) Z. f. d. ges. Brauw. 1894, 339.
[2]) Wochenschr. f. Brauerei 1895, 480.
[3]) Z. f. d. ges. Brauw. 1892, 106.
[4]) The Country Brewers Gazette 1893, 431.
[5]) The Country Brewers Gazette 1893, 732; 1894, 12, 37, 68, 99.

Merkwürdig sei es, daß keine einzige Hefeart die „Isomaltose“ vollständig zu vergären vermag. Als Ursache dafür nimmt er entweder Unreinheit der „Isomaltose“, oder ungenügend lange Gärdauer an, oder auch die Möglichkeit, daß die an und für sich unvergärbare „Isomaltose“ durch die verschiedenen Heferassen verschieden stark durch Hydrolyse in vergärbaren Zucker übergeführt werde.

A. Bau[1]) hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung der „Isomaltose“ in Bierwürzen angegeben, die darauf beruht, daß „Isomaltose“ durch Saazer Hefe vollständig unvergärbar ist, aber vollständig vergärbar durch Frohberg-Hefe. Die Differenz im Vergärungsgrad beider Hefen soll daher „Isomaltose“ sein.

Zur Bekräftigung dieser Annahme behauptet er nur in solchen Bieren „Isomaltose“ gefunden zu haben, die mit Saazer Hefe vergoren wurden, während bei Verwendung Frohbergscher Hefe nur Dextrin im Biere zu finden war.

Ferner versucht er für seine Ansichten dadurch eine Stütze zu gewinnen[2]), daß er einerseits den „Isomaltose“-Gehalt des Bieres durch die Differenz des Vergärungsgrades mit Saaz- und Frohberg-Hefe, andererseits die „Isomaltose“ als Osazon quantitativ zu bestimmen versucht und die erhaltenen Resultate vergleicht.

In einer späteren Untersuchung[3]) kam A. Bau jedoch zu einem entgegengesetzten Resultat. Er fand, daß die „Isomaltose“ auch durch Saazer-Hefe wenigstens teilweise vergoren wird; vollständig wird sie aber auch durch Frohberg-Hefe nicht vergoren. Der nach der Vergärung der „Isomaltose“ mit Saazer Hefe erhaltene Rückstand glich vollkommen der Lintnerschen „Isomaltose“. Bau nimmt daher an, daß die „Isomaltose“ Lintners aus zwei isomeren Modifikationen bestehe, aus α und β „Isomaltose“, deren Verhalten gegen Saazer-Hefe verschieden ist.

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 1421.

[2]) Wochenschr. f. Brauerei 1893, 657.

[3]) Wochenschr. f. Brauerei 1894, 1369.

Zu einem ähnlichen Resultat kommt Munsche[1]), dem es auf keine Weise gelang, die „Isomaltose“ weder durch Saazhefe noch durch Frohberg-Hefe oder obergärige Brennereihefe vollständig zu vergären. Er schließt daraus, daß in der „Isomaltose“ ein Gemisch eines durch Saazerhefe vergärbaren und eines unvergärbaren Zuckers vorliege.

Die beiden isomeren „Isomaltosen“ bilden identische Osazone mit demselben Schmelzpunkt und gleichem physikalischen und chemischen Verhalten.

Lintner[2]) akzeptiert die Existenz zweier isomerer „Isomaltosen“. Prior dagegen betrachtet anfangs die „Isomaltose“ als einheitliche Substanz,[3]) die weder durch Saaz- noch durch Frohberg-Hefe völlig vergoren wird.

Bau[4]) hält dagegen seine Angaben bezüglich der α und β „Isomaltose“ aufrecht und teilt auch eine Methode zur Gewinnung von β-„Isomaltose“ aus dem durch Saaz von Maltose und α-„Isomaltose“ befreiten Verzuckerungsgemisch mit. Die β-„Isomaltose“ sei durch Frohberg vollständig vergärbar, durch Saaz überhaupt nicht.

In einer weiteren Abhandlung kommt Prior[5]) zum Schluß, daß es unter den besten Bedingungen möglich ist, die „Isomaltose“ sowohl durch Frohberg als auch durch Saaz vollständig zu vergären. Er bestreitet weiter die Existenz der α und β „Isomaltose“.

Prior[6]) isolierte weiterhin ein Dextrin, welchem er den Namen Achroodextrin III beilegte. Durch Saaz wird dasselbe nur schwierig und unvollständig, vollkommen dagegen durch Frohberg vergoren. Wird Achroodextrin III mit etwa 20% reiner Maltose vermengt, so erhält man ein Produkt, welches der Lintner'schen „Isomaltose“ entspricht. Prior[7]) hält daher letztere für ein Gemisch von Maltose mit seinem

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1894, 1372.
[2]) Z. f. d. ges. Brauw. 1895, 173.
[3]) Bayer. Brauereijournal 1894, 469; 1895, 97.
[4]) Wochenschr. f. d. Brauerei 1895, 431.
[5]) Bayer. Brauereijourn. 1895, 193.
[6]) Bayer. Brauereijourn. 1895, 1522.
[7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 313.

Achroodextrin III, für welches er $\alpha_D = 171{,}1^0$ und R = 42,5% fand, und welchem er die Formel $C_{24}H_{40}O_{20} + H_2O$ beilegt.

Ling und Baker[1]) haben aus den Einwirkungsprodukten von Diastase auf Stärke eine hygroskopische Substanz von den approximativen optischen und Reduktionseigenschaften der Lintnerschen „Isomaltose" isoliert.

Das durch Analyse und Gefrierpunktserniedrigung ermittelte Molekulargewicht ließ auf die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ schließen.

Bei weiterer Behandlung dieser Substanz mit Diastase erhöhte sich die Reduktion von 81,5% auf 94,6%, aber das Molekulargewicht blieb das gleiche. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß Krystalle von Maltose darin enthalten waren, und die Acetylierung ergab teilweise Octacetylmaltose. Die Substanz vergor mit Bierhefe langsam und unvollständig, der Gärungsrückstand hatte dieselben optischen und Reduktionseigenschaften wie die ursprüngliche Substanz. Das Osazon lieferte bei der fraktionierten Kristallisation eine große Fraktion vom Schmelzpunkt 182—185° und eine sehr kleine vom Schmelzpunkt 145—152°. Verfasser vermuten, daß die Substanz nicht einheitlich sei, sondern neben Maltose das einfache Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ enthalte.

Im selben Jahre erschien eine Arbeit von Brown und Morris[2]) über diesen Gegenstand, in welcher die Verfasser die Existenz einer Lintnerschen „Isomaltose" mit wichtigen Gründen bestreiten. Die Resultate dieser Arbeit seien kurz wiedergegeben.

Die von Bau und von Munsche beobachteten Verhältnisse bezüglich der Vergärbarkeit der Lintnerschen „Isomaltose" lassen sich durch die Tatsache erklären, daß die „Isomaltose" Lintners nichts weiter als ein Gemisch von Maltose mit Dextrin sei. Lintner habe die Identität seiner „Isomaltose" mit der

[1]) Proceedings of the Chem. Soc. 1895, 3; Transactions of the Chem. Soc. 1895, 739; Chem. Zeit. 1895, 236.

[2]) »On the Isomaltose of C. J. Lintner«. Transactions of the Chem. Soc. 1895, 709; Wochenschr. f. Brauerei 1895, 635; The Brewing Trade Review 1895, Juliheft.

Fischerschen nur auf Grund des Schmelzpunktes und des Krystallhabitus der Osazone festgestellt. Aber die Eigenschaften der Osazone sind sehr abhängig von verschiedenen Umständen, und die Osazone allein können daher nicht als Kriteria bei der Prüfung eines Zuckers auf Reinheit dienen.

Brown und Morris haben nach den Angaben Lintner und Dülls eine „Isomaltose" dargestellt und dieselbe mit Bierhefe vergoren. Selbst unter den besten Bedingungen waren bloß 50—60% der „Isomaltose" vergärbar und die optischen und Reduktionseigenschaften des Rückstandes waren von denen der unvergorenen Substanzen ganz verschieden. Auch gab der unvergärbare Rückstand mit Phenylhydrazin keine Spur von einem löslichen Osazon. Verfasser bezweifeln daher die Richtigkeit der von Ling und Baker gemachten Beobachtung, daß der unvergärbare Rückstand der „Isomaltose" dieselben optischen und Reduktionseigenschaften besitze, wie die ursprüngliche Substanz.

Der Umstand, daß unter den besten Bedingungen bloß 50—60% der „Isomaltose" vergären, macht es sehr wahrscheinlich, daß die „Isomaltose" nicht einheitlicher Natur sei. Wenn reine Zucker, Maltose oder Dextrose, der fraktionierten Gärung unterworfen werden, so finden wir in jedem Stadium der Gärung die optischen und Reduktionseigenschaften des Gärungsrückstandes gleich denen der ursprünglichen Substanz. Bei der „Isomaltose" ist dies nicht der Fall, und Brown und Morris nehmen an, daß der vergärbare Anteil der „Isomaltose" Maltose sei, der Gärungsrückstand bestehe aus Maltodextrin.

Zum Beweis ihrer Annahme haben Brown und Morris versucht, „Isomaltosazon" synthetisch aus reiner Maltose und dem Gärrückstand der „Isomaltose" darzustellen. Sie mengten verschiedene Quantitäten dieses als „Maltodextrin" angesehenen Gärrückstandes reiner, kristallisierter Maltose bei, stellten aus diesen Gemischen Osazone her und fanden, daß man auf diese Weise dem Lintnerschen „Osomaltosazon" in jeder Beziehung entsprechende Osazone erhalten kann, wenn man ungefähr gleiche Mengen beider Komponenten mischt.

Um synthetisches „Isomaltosazon“ herzustellen, sei es gar nicht notwendig, Maltodextrin und Maltose im Gemisch miteinander mit Phenylhydrazin zu behandeln. Ein Körper von ähnlichen Eigenschaften könne erzielt werden, wenn man Maltosazon aus der klaren, durch Behandeln von Maltodextrin mit Phenylhydrazin erhaltenen Lösung umkrystallisiert.

Die Substanz, welche das Maltosazon so erheblich in seinen Eigenschaften beeinflußt, ist nicht unverändertes Maltodextrin, sondern ein Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe.

Dies ist dadurch bewiesen, daß Maltosazon völlig unverändert aus einer Lösung des unvergärbaren „Isomaltose“-Rückstandes umkrystallisiert werden kann.

Es ist daher sicher, daß die Eigenschaften des Maltosazons durch das lösliche Osazon des Maltodextrins so stark beeinflußt werden.

Brown und Morris wendeten sich gegen die Behauptung Lintner's und Schifferer's, daß die Maltodextrine Gemische von „Isomaltose“ mit Dextrin seien. Wie wäre es dann möglich, daß Maltodextrin mit Phenylhydrazin keine Spur von einem krystallisierten Osazon liefert?

Lintner[1]) dagegen beharrte auf seinem Standpunkt, und warf seinen Gegnern vor, die Reinigungsoperation nicht genügend lange fortgesetzt zu haben und behauptet auch weiterhin, daß die Maltodextrine ein wechselndes Gemisch von „Isomaltose“ mit Dextrin darstellen.

Gegen die Existenz der „Isomaltose“, sowohl der Fischer'schen, als der Lintner'schen, deren Einheitlichkeit er leugnet, wendet sich Ost[2]).

Emil Fischer[3]) sah sich daher veranlaßt, seine Isomaltose noch einmal zu untersuchen, er konnte aber seine früheren Angaben nur bestätigen. Nachdem er durch Feststellung der völligen Unvergärbarkeit seiner Isomaltose Ost von der Existenz derselben überzeugt

---

[1]) Z. f. d. ges. Brauw. 1895, 233.

[2]) Chem. Zeit. 1895, 1501; 1896, 761; 1899 Rep., 348.

[3]) Ber. 28, 3024.

hatte, teilte dieser[1]) eine bequemere Darstellungsmethode des fraglichen Körpers mit und bestimmte die Eigenschaften desselben. Die Folge dieser Untersuchung waren indes neue Zweifel an der Existenz der Fischerschen Isomaltose.

Ulrich[2]) und Jalowetz[3]) beschäftigten sich ebenfalls mit der Lintnerschen „Isomaltose" und leugnen die Einheitlichkeit derselben.

Ling und Baker[4]) isolierten aus den Einwirkungsprodukten von Diastase auf Stärke zwei Dextrine, von denen eines, das Maltodextrin α dem Maltodextrin von Brown und Morris entspricht, $\alpha_D = 180^0$ und R = 32,8%, $C_{36}H_{62}O_{31}$, und das zweite identisch mit Priors Achroodextrin III sein soll, mit $\alpha_D = 171{,}6^0$ und R = 43%.

Aus der von Lintner als „Isomaltose" bezeichneten Fraktion haben sie eine unvergärbare Substanz mit $\alpha_D = 156^0$ und R = 62,5% isoliert, welcher sie die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ beilegen.

Veranlaßt durch die mehrfachen Angriffe auf seine „Isomaltose" veröffentlichte Lintner[5]) einen Artikel über den Abbau der Stärke, in welchem er auf seinem früheren Standpunkt beharrt[6]). Seine Gegner seien infolge nicht genügend langer Fraktionierung zur gegenteiligen Ansicht gekommen. Wenn auch ein Gemisch von Maltose mit Dextrin viele Eigenschaften der „Isomaltose" zeigen könne, so sei dies noch kein Beweis dafür, daß dieselbe ein Gemisch von Maltose und Dextrin sein müsse. Die von Brown und Morris, Ost, Prior, Ulrich, Jalowetz u. a. gegen die Existenz der „Isomaltose" hervorgebrachten Gründe seien nicht überzeugend und beweisend. Er hält es für möglich, daß die „Isomaltose" aus einer vergärbaren und unvergärbaren Modifikation bestehe.

---

[1]) Chem. Zeit. 20, 701.

[2]) Chem. Zeit. 1895, 1523.

[3]) Chem. Zeit. 1895, 2003.

[4]) Trans. of the chem. Soc. 1897, 513; Journ. of Brewing 1897, 275.

[5]) Chem. Zeit. 1897, 737, 752.

[6]) Siehe auch: Ber. 1901, 902.

Als den wichtigsten Beweis für die Existenz seiner „Isomaltose“ bringt Lintner die Tatsache, daß bei der Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure überhaupt keine Maltose, sondern ausschließlich „Isomaltose“ entstehe.

Nach Syniewski[1]) ist die Entstehung einer Isomaltose aus Stärke mittels Diastase außer Zweifel, doch ist dieselbe verschieden von der Fischer'schen Isomaltose. Syniewski behandelte verkleisterte Stärke bei gewöhnlicher Temperatur 216 Stunden mit vorerst auf 78° erwärmten Malzauszug, und erhielt auf diese Weise zwei Dextrine, die sich mittelst Diastase in „Dextrinose“ überführen lassen. Syniewski bezeichnet die „Dextrinose“ identisch mit Lintner's „Isomaltose“, doch stimmen die Eigenschaften beider keineswegs überein.

Auf Lintners Argument für die Existenz der „Isomaltose“, daß bei Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke überhaupt keine Maltose, sondern sicher eine Biose auftrete, die ein Osazon von den Eigenschaften des „Isomaltosazons“ liefert, haben sich die englischen Chemiker nicht näher eingelassen.

Die Frage war aber einer Nachprüfung wert, denn auf diese Weise konnte die Existenz einer „Isomaltose Lintner“ leichter entschieden werden, als beim Studium der diastatischen Umwandlungsprodukte. Bei der Oxalsäurehydrolyse war die Frage Isomaltose oder Maltose! Bei dem Abbau der Stärke durch Diastase dagegen war von jeher die Anwesenheit von Maltose neben „Isomaltose“ zugelassen.

Auf Ost's Veranlassung wiederholten Dierssen und später Grüters die Oxalsäurehydrolyse der Stärke. Beide erhielten die von Linter beschriebenen Syrupe, aber während Dierssen[2]) in diesen unkrystalisierbaren Syrupen eine der Lintner'schen ähnliche „Isomaltose“ annahm, betrachtet sie Grüters[3]) bloß als unreine Maltose.

---

[1]) Anz. Akad. Wissensch. Krakau, 1902, 441; Annalen 309, 282; Chem. Centr. Bl. 1902, b. 984.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1903, 122.

[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1904, 1169.

Es gelang Grüters nicht, durch noch so langes Fraktionieren mit Alkohol-Wassermischungen verschiedener Konzentration eine „Isomaltose"-Fraktion mit $\alpha_D = 140^0$ zu erzielen. Es gelang ihm aber auch das Gegenteil nicht, krystallisierte Maltose auf diesem Wege zu erhalten. Grüters versuchte daher die Frage indirekt zu lösen, indem er aus Fraktionen, welche der „Isomaltose" am allernächsten standen, eine Substanz isolierte, welche in ihren Eigenschaften zwischen Maltose und Dextrin zu stehen kommt und welche er nach der Bezeichnungsweise Ling und Bakers Maltodextrin γ nannte[1]).

Das Maltodextrin γ krystallisiert nicht, besitzt keinen süßen Geschmack und ist mit Bierhefe ziemlich schnell vergärbar. $\alpha_D = 163{,}1$ und $R = 61\%$. Mit Phenylhydrazin liefert es kein schwerlösliches Osazon.

Auch Grüters führt die Sondereigenschaften der „Isomaltose" auf die einer verunreinigten Maltose zurück. Die Unfähigkeit zu krystallisieren, der niedrige Schmelzpunkt des Osazons, das geringe Reduktionsvermögen sei hauptsächlich durch die Anwesenheit des Maltodextrin γ verursacht.

Grüters vermengte das Maltodextrin in verschiedenen Quantitäten mit reiner Maltose, und erhielt schon bei einem Zusatz von acht Prozent Maltodextrin einen Syrup, der nicht krystallisieren wollte.

Ein dem Maltodextrin γ entsprechenden Körper hat C. Rheinfels[2]) als Zwischenprodukt der diastatischen Stärkehydrolyse isoliert.

Die Frage der Oxalhydrolyse der Stärke brachte Ost selbst zum Abschluß[3]), indem es ihm gelang, durch Anwendung der fraktionierten Krystallisation[4]) krystallisierte Maltose aus den als „Isomaltose" angesehenen Syrupen zu gewinnen. Auch Ost bezeichnet das Maltodextrin γ als die am schwersten zu entfernende Verunreinigung der Maltose. Vermischt man 20 Prozent

[1]) Maltrodextin α und β siehe: Transactions of the Chemical Society 1897, 508.

[2]) Inaugural-Dissertation, Hannover 1906.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1663.

[4]) Chem. Zeit. 1895, 1502.

derselben mit Maltose, so erhält man einen Syrup, welcher mit der „Isomaltose“ Lintner's fast völlig übereinstimmt.

Ein wichtiges Unterscheidungsmittel der Maltose von der unvergärbaren Isomaltose Fischer's ist, abgesehen von der Gärung, die Drehung der Osazone. „Maltosazon dreht stark nach rechts, bei Verunreinigung durch Dextrine stärker als in reinem Zustande, während das Isomaltosazon Fischer's aus gereinigten Syrupen hergestellt, links dreht.“

Wie aus der Zusammenfassung der einschlägigen Literatur hervorgeht, äußerten sich die Zweifel an der Existenz einer Lintner'schen „Isomaltose" hauptsächlich in der Auffassung, daß dieselbe nichts anderes, als ein wechselndes Gemisch von Maltose mit Dextrin, beziehungsweise mit Maltodextrin, darstelle.

Selbst diejenigen Forscher, die an einer „Isomaltose Lintner" festhielten, machten im Laufe ihrer Untersuchungen die auffallende und bei der Fischerschen Isomaltose niemals beobachtete Entdeckung, daß die Lintner'sche „Isomaltose" sich nicht wie ein einheitliches Produkt verhält.

Viele Forscher haben sich mit der Gärfähigkeit der „Isomaltose Lintner" beschäftigt. Die Widersprüche betreffs derselben sind zahlreich, nicht bloß in den Ansichten der verschiedenen Forscher können wir mit der Zeit auffallende Meinungsverschiedenheiten über diesen Punkt beobachten, auch ein und denselben Forscher sehen wir häufig seine Ansicht über die Gärfähigkeit der Isomaltose ändern.

Man betrachte bloß die Arbeiten von Bau, Hiepe und Munsche, deren Ergebnisse, selbst wenn sie im Widerspruch miteinander sind, sich darin decken, daß die „Isomaltose" mit Hefe einen unvergärbaren Rückstand liefert, der je nach der Art der angewendeten Hefe, je nach den Gärungsbedingungen, je nach der Arbeitsweise, nach welcher die „Isomaltose" dargestellt wurde, verschieden groß ausfallen kann. Der experimentelle Nachweis von Brown und Morris, daß die „Isomaltose Lintner" ein Gemenge von Maltose mit unvergärbarem Maltodextrin darstelle, wurde von Lintner zurückgewiesen mit dem Einwand, Brown und

Morris hätten eine nicht genügend gereinigte Substanz in den Händen gehabt, denn nicht ein jedes Gemisch $\alpha_D = 170^0$ und R = 80% könne als „Isomaltose" angesprochen werden.

Ost hatte durch Gewinnung von krystallisierter Maltose aus als „Isomaltose" angesprochenen Syrupen der Oxalsäurehydrolyse der Lintner'schen „Isomaltose" eine sehr wichtige Stütze entzogen. Man durfte daher, wie bereits bemerkt, umso eher erwarten, daß durch das Anilinverfahren die Frage der Existenz einer „diastatischen Isomaltose" zu lösen wäre.

*

Der bei der Ausführung der Untersuchung eingehaltene Gang war folgender:

a) Gewinnung eines ganz trockenen, pulverigen Extraktes aus Bier. Das Bier wählte man als Ausgangsmaterial, weil in diesem die Maltose bereits größtenteils vergoren ist.

b) Behandlung des Bierextraktes mit absolutem Alkohol und Anilin.

c) Untersuchung des dabei in Lösung gegangenen Produktes.

*

Erster Versuch.

a) Herstellung eines trockenen, pulverförmigen Bierextraktes.

Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials wurden zehn Liter braunes Spatenbier unter Zusatz von etwas geschlemmter Kreide bei Wasserbad-Temperatur im Vacuum soweit eingedampft, bis die Destillation nur mehr sehr träge vor sich ging. Von einer direkten Behandlung des Bieres mit Bleiessig und Tierkohle wurde abgesehen. Das Verdampfen wurde in einem eisernen Topf schon beschriebener Art und von $3^1/_2$ Liter Inhalt unter stetigem, durch einen Quetschhahn regulierten Zufluß des Bieres, vorgenommen. Der erhaltene dünne Syrup (35° Balling) wurde in dünnem Strahl in vier Liter 96prozentigen Alkohol gegossen und nach

dem Absetzen der ausgeschiedenen Dextrine die überstehende braungefärbte alkoholische Lösung im Vacuum aus dem Wasserbad unter stetigem Zufluß der Flüssigkeit soweit eingedampft, bis ein starkes Aufblähen der Masse Halt gebot. Zur Entfernung der Hopfenbestandteile wurde der in der Wärme dickflüssige Syrup (ungefähr 900 ccm) in eine große Stöpselflasche von zwei Liter Inhalt gebracht, und nach dem Erkalten mit 300 ccm Äther gut durchgeschüttelt. Es bildete sich eine Emulsion, die aber auf Zusatz von 300 ccm abs. Alkohol verschwand, indem sich zwei Schichten bildeten. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit wurde die Operation mit frischem Äther und Alkohol wiederholt. Die gelbgefärbten, ätherisch-alkoholischen Lösungen enthielten die Hauptmenge der Hopfenbestandteile des Bieres. Der auf diese Weise gereinigte, nunmehr auch zähere Extrakt mußte zur Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol zuvor in ganz trockenen, pulverförmigen Zustand übergeführt werden. Dies wurde am besten, wenn auch nicht ohne Mühe, nach dem etwas modifizierten Verfahren von Schmitt und Cobenzl[1]), durch Wasserentziehung mittels eines Gemisches von gleichen Teilen abs. Alkohol und abs. Äther, erreicht.

Folgende Arbeitsweise hat sich am besten bewährt:

Ungefähr 100 g des zähen Extraktes wurden in einer großen Reibschale mit 100 ccm des Alkohol-Äthergemisches übergossen und mit dem Pistill energisch bearbeitet. Nach dem Erschöpfen des wasserentziehenden Gemisches wurde dasselbe abgegossen und durch eine neue Portion (100 ccm) ersetzt, und das Bearbeiten der Masse mit immer neuer Flüssigkeit solange wiederholt, bis dieselbe in ein bräunlich-gelbes, amorphes Pulver übergegangen war, das in einen Stutzen gebracht zur Vermeidung von Wasseranziehung mit ein wenig Alkohol-Äthergemisch übergossen wurde. Der auf diese Weise zu einem Pulver verriebene gesamte zähe Extrakt wurde auf einer großen Nutsche abgesaugt, mit abs. Alkohol und trockenem Äther gut gewaschen und schließlich im Vacuum-Exsikkator voll-

[1]) Ber. 1884, 1000.

ends trocken gemacht. Er bildete dann ein feines, nicht hygroskopisches, schwach süß schmeckendes, bräunlichgelbes Pulver. Die Menge desselben betrug 330 g. Es wurde damit ein quantitativer Gärversuch ausgeführt, wobei nach 48 Stunden rund 20% der Substanz vergoren waren.

Herzfeld[1]) führt Syrupe in den trockenen Zustand über, indem er sie in dünner Schicht auf Glasplatten aufträgt und bei höchstens 60° trocknet, darauf abkratzt, pulvert und das Pulver nochmals bei dieser Temperatur trocknet.

Ganz abgesehen davon, daß bei so großen Mengen Syrups, wie hier verarbeitet werden mußten, dieses Trocknen in dünner Schicht und das nachherige Abkratzen viel zu unbequem und zeitraubend ist, läßt sich auf diese Weise kein absolut trockenes Produkt erhalten, worauf es aber hier in erster Linie ankam. Die obenausgeführte Methode ist gewiß etwas mühsam, aber immerhin noch die zuverlässigste.

b) Behandlung der Bierextraktes mit abs. Alkohol und Anilin.

Der erhaltene Bierextrakt sollte nun auf die Gegenwart einer „Isomaltose" untersucht werden.

Der Bierextrakt besteht aus Dextrinen und Zuckern.

Über die Natur des im Biere in Hauptmenge vorkommenden Zuckers haben sich zwei Auffassungen lange Zeit bekämpft.

Nach der einen Auffassung soll den Zuckerbestand des Bieres hauptsächlich „Isomaltose" neben wenig Maltose ausmachen.

Der zweiten Anschauung nach soll die im Biere vorhandene Zuckerart lediglich Maltose sein. Was als „Isomaltose" angesprochen wurde, sei nichts anderes, als durch Dextrin (Maltodextrin) verunreinigte Maltose gewesen.

Folgende Überlegung ließ mich die Lösung dieser Frage erhoffen:

Is im Bier neben Achroodextrin die vorherr-

[1]) Ber. 1879, 2120.

schende Zuckerart Maltose, so muß dieselbe vom obengenannten Dextrin durch Behandlung des trockenen Bierextraktes mit abs. Alkohol und Anilin glatt zu trennen und auf diese Weise aus dem Bier krystallisierte Maltose abzuschneiden sein, was die Isomaltosefrage in verneinendem Sinne lösen würde.

Ist hingegen die im Bier vorherrschende Zuckerart „Isomaltose" und besitzt diese „Isomaltose", wie angenommen, eine der Maltose analoge Konstitution, so muß sie sich auch durch Behandlung des trockenen Bierextraktes mit abs. Alkohol und Anilin von den begleitenden Dextrinen trennen lassen. Es würde auf diese Weise eine „Isomaltose" einwandfrei abzuscheiden sein, dieselbe würde kein Gemisch von Maltose und Dextrin darstellen können, wie es die Gegner der „Isomaltose" annehmen.

Ausdrücklich hervorgehoben sei noch einmal, daß die im Bier vorhandenen Dextrine als solche Achroodextrine angenommen wurden, welche nach meinen Erfahrungen sich nicht in abs. Alkohol und Anilin zu lösen vermögen.

*

Der pulverförmige Trockenextrakt wurde in Portionen von je 50 g mit 15 g Anilin und 200 ccm abs. Alkohol in Erlenmeyer-Kolben von 500 ccm Inhalt 1 Stunde im kochenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der Extrakt zeigte bei dieser Behandlung ein ganz eigentümliches Verhalten. Das Pulver sinterte erst zusammen, schmolz, blähte sich stark auf, um nach kurzer Zeit wieder in sich zusammenzufallen und sammelte sich schließlich am Boden des Gefäßes als strengflüssige Masse, von der anscheinend nicht mehr viel in Lösung ging. Nach Verlauf einer Stunde wurden die Lösungen heiß abgegossen und vereinigt. Zurück blieb in den Kölbchen eine dunkelbraune, in der Hitze strengflüssige, kittähnliche Masse, die aber sehr rasch zu einer ungemein spröden, braunen Schmelze erstarrte. (A.)

Die vereinigten Lösungen wurden auf die bei der Darstellung von Maltose schon beschriebene Weise

weiter verarbeitet und so zuletzt ein ziemlich süßschmeckender, schwach bräunlich gefärbter, 20 g Trockensubstanz enthaltender Syrup erhalten (B.)

Diese auffallend kleine Ausbeute an extrahierter Substanz wies darauf hin, daß der erwähnte schmierige Rückstand (A.) noch eine große Menge Zuckers enthalten müsse, und dies konnte damit erklärt werden, daß derselbe infolge seiner oben beschriebenen Beschaffenheit dem Alkohol-Anilingemisch nur schwer zugänglich ist, infolgedessen er noch eine Menge Zucker (oder eventuell Zuckeranilid) in sich einschloß, welcher gewonnen werden mußte.

Es wurde nun versucht, die erwähnten Rückstände (A) aus den Kölbchen durch Ausfließenlassen in der Hitze zu entfernen, was jedoch keinen besonderen Erfolg hatte, da eben die in der Hitze flüssige Masse schon bei ganz geringer Abkühlung erstarrt und so beim Ausfließen die Mündung des Gefäßes verstopft.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als die Kölbchen zu zertrümmern, und die sehr spröde Masse nach Entfernung der größeren Glassplitter in einer großen Reibschale bis zur Mehlfeinheit zu verreiben, was ohne Schwierigkeit gelang. Zur Befreiung von gröberen Glaspartikelchen wurde das Pulver gesiebt und schließlich im Vacuum-Exsikkator getrocknet.

Das trockene Pulver wurde in einen Jenaer Rundkolben mit weitem Hals gebracht, mit 1 Liter abs. Alkohol gut vermischt und unter Rückfluß und Rühren (Rührer durch das Kühlerrohr angebracht) im kochenden Wasserbad so lange erhitzt, bis ein Zusammensintern des Pulvers das Rühren verhinderte.

Die von dem in der Kälte nunmehr sandigen Rückstand abgegossene Lösung gab auf Zusatz von Äther eine flockige Fällung, was darauf hinwies, daß in den schmierigen Rückständen (A.) noch eine Menge schon gebildetes, aber infolge der Beschaffenheit der Rückstände zunächst nicht in Lösung gegangenes Anilid vorhanden war.

Die Lösung wurde für sich auf die schon beschriebene Weise weiter verarbeitet und so ein 16 g Trokkensubstanz enthaltender, süßer Syrup erhalten. (C.)

Untersuchung der Syrupe.

Mit beiden Syrupen (B. und C.) wurden nun Krystallisationsversuche ausgeführt, sowohl durch Einrühren einiger Maltose-Kryställchen in den nicht zu dicken Syrup und Stehenlassen im Thermostaten, als auch unter Zuhilfenahme von Alkohol, jedoch ganz ohne Erfolg. Der Krystallisationsversuch mit Zuhilfenahme von Alkohol wurde wie folgt ausgeführt:

Nach dem Lösen des Syrups in möglichst wenig Wasser in der Hitze wurde die heiße Lösung in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit soviel heißem 96%igen Alkohol versetzt, bis eben eine geringe Ausscheidung erfolgte, welche man durch einen Tropfen heißen Wassers wieder in Lösung brachte. Das verschlossene Erlenmeyer-Kölbchen wurde in einem Thermostaten bei 25—30° C längere Zeit (3 Tage) stehen gelassen. Der am Boden des Gefäßes ausgeschiedene Syrup zeigte dabei nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren.

Der durch Verrühren mit einigen Maltosekryställchen zur Krystallisation zu bringende Syrup blieb selbst nach zweiwöchentlichem Stehen unverändert.

Auffallend war die leichte Löslichkeit der Syrupe in Alkohol, speziell in Methylalkohol.

Aus dem Umstand, daß es nicht gelang, die Syrupe zum Krystallisieren zu bringen, mußte geschlossen werden, daß dieselben nicht aus Maltose, wenigstens nicht aus reiner Maltose bestehen können.

Weitere Anhaltspunkte zur Diagnose der Syrupe sollten die Osazonprobe und der Gärversuch liefern.

Verhalten der Syrupe gegen Phenylhydrazin.

Eine je 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge der Syrupe (B.) und (C.) wurde in 10%iger Lösung mit 1,2 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es schied sich in der Hitze eine kleine Menge von Dextrosazon aus; die davon in der Hitze abfiltrierte braun gefärbte Lösung lieferte beim Erkalten eine kräftige, flockige, dunkelgelbe Fällung.

welche abfiltriert und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Zur Prüfung der Syrupe auf das Vorhandensein von Dextrinen, welche in kaltem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Osazone liefern, wurden die von den in der Kälte ausgefallenen Osazonen abfiltrierten Lösungen (ohne Waschwasser) mit der fünffachen Menge abs. Alkohol versetzt, die Lösungen blieben jedoch klar, was die Abwesenheit von Dextrinen in den Syrupen (B.) und (C.) bewies.

Die gutausgewaschenen Osazone wurden dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und schließlich auf Ton im Vacuumtrockenschrank getrocknet. Die nach der drittmaligen Umkrystallisation dottergelben Osazone nahmen beim Trocknen eine Orangefarbe an, welche beim Verreiben zu einem Pulver in eine bräunlich-gelbe überging.

Der Schmelzpunkt der aus (B.) und (C.) hergestellten Osazone lag bei 148—153° C.

Die spezifische Drehung des Syrups (B.) betrug 104,3°; die des Syrups (C.) 101,6°. Es wurde angenommen, daß diese starke Verminderung der Drehung zum geringen Teil durch anwesende Dextrose und Laevulose, zum größten Teil durch Beimengungen unbekannter Natur verursacht sei. Gleichzeitig deutete diese niedrige Drehung von neuem auf die Abwesenheit von Dextrinen in den Syrupen hin.

Da die beiden Syrupe in den hauptsächlichsten Punkten ein gleiches Verhalten zeigten, wurden dieselben vereinigt und damit ein Gärversuch ausgeführt.

Eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Syrups wurde in 10%iger Lösung mit 3 g frischer Bierhefe 24 Stunden bei 25° C vergoren. Die nach dieser Zeit entstandene Gewichtsabnahme entsprach 51% der angewandten Trockensubstanz. Nach weiteren 24 Stunden war nur mehr eine ganz geringe Gewichtsabnahme bemerkbar, sodaß die Gärung als vollständig betrachtet wurde.

Die von der Hefe abfiltrierte und vom Alkohol befreite Lösung wurde zur Entfernung der Hefestoffwechselprodukte mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt, der flockige Niederschlag abfiltriert und im Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff ausge-

fällt. Das auf ungefähr 20 ccm eingedampfte klare Filtrat wurde mit 1,5 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es fiel weder in der Hitze, noch in der Kälte, noch auf Zusatz von abs. Alkohol etwas aus.

Aus den erhaltenen Resultaten konnten folgende Schlüsse gezogen werden.

1) Da der aus dem Bierextrakt mittels abs. Alkohols und Anilins gewonnene Syrup nicht krystallisiert, kann er keine reine Maltose sein.

2) Die Osazonprobe bewies, daß in dem Syrup kein gewöhnliches Dextrin vorhanden sein kann: auf Zusatz von abs. Alkohol zu der vom entstandenen Osazon abfiltrierten Lösung fiel nichts aus.

3) Das relativ niedrige spezifische Drehungsvermögen ließ vermuten, daß der Syrup ziemlich viel drehungsvermindernde Stoffe enthalte.

4) Der Gärversuch bewies, daß der Syrup keine einheitliche Substanz war. Rund fünfzig Prozent der Trockensubstanz vergoren leicht und rasch, die andere Hälfte war unvergärbar. Der unvergärbare Rückstand gab kein in der Kälte schwerlösliches Osazon, enthielt also keine Dextrose, Maltose oder „Isomaltose", aber auch kein gewöhnliches Dextrin, denn auf Zusatz von abs. Alkohol zur Lösung entstand keine Fällung von Dextrinosazon.

5) Der vergorene Anteil des Syrups konnte keine „Isomaltose" sein, dagegen sprach die leichte Vergärbarkeit desselben mit Bierhefe.

6) Der Syrup bestand demnach zur Hauptsache aus einem leicht vergärbaren Kohlenhydrat und aus einem unvergärbaren Anteil, welcher kein gewöhnliches Dextrin, aber auch keine Zuckerart enthalten kann.

Es mußte nun versucht werden, den Syrup durch neuerliche Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol in diese beiden Komponenten zu spalten.

Er wurde zunächst durch Verreiben mit einem Gemisch von abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenen, pulverigen Zustand übergeführt. 10 g des Pulvers

wurden mit 15 g frisch destilliertem Anilin und 75 g abs. Alkohol in einem Erlenmeyer-Kölbchen bloß 20 Minuten im kochendem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz blähte sich stark auf, sank nach kurzer Zeit in sich zusammen und verblieb zum Teil am Boden des Gefäßes, als in der Hitze zähflüssige, in der Kälte harte Masse zurück.

Lösung und Syrup wurden nach der schon beschriebenen Methode weiterverarbeitet, wobei aus der Lösung ein Syrup mit 2,5 g Trockensubstanz, aus dem Rückstand ein Syrup mit zirka 6 g Trockensubstanz erhalten wurde.

Der aus der Lösung gewonnene Syrup lieferte bei der Behandlung mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 162—165° C.

Das Osazon des aus dem Rückstand gewonnenen Syrups hatte einen Schmelzpunkt von 144—146° C.

Ferner wurde eine zirka 4 g Tr.-S. entsprechende Menge des aus dem Rückstand gewonnenen Syrups mit $2^1/_2$ g Hefe 48 Stunden vergoren. Die nach dieser Zeit entstandene Gewichtsabnahme entsprach 43% der angewandten Trockensubstanz.

Wie ersichtlich, hatte die neuerliche Behandlung des Produktes mit abs. Alkohol und Anilin dasselbe nicht in dessen beide Komponenten zu zerlegen vermocht.

Hingegen hat eine Trennung beider in einem gewissen Grade dennoch stattgefunden, was sich im Steigen des Osazonsschmelzpunktes des aus dem Rückstand gewonnenen Syrups kund gibt. Im ersteren Falle hatte eine, wenn auch nicht große Anhäufung des Zukkers, im zweiten Falle eine Verminderung desselben und dafür eine entsprechende Anhäufung an Unvergärbarem stattgefunden.

Das Ergebnis des Versuches ist daher, daß ein Osazon vom Schmelzpunkt 150—153° nicht unbedingt einer „Isomaltose" zukommen muß, denn angenommen, daß sich auch dieses Osazon durch vierzehnmaliges Umkrystallisieren, wie dies Lintner[1]) getan hat, nicht in seinem Schmelzpunkt verändert haben würde, so kann daß dieses Osazon liefernde Produkt durch Be-

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1895, 233.

handlung mit abs. Alkohol und Anilin wenigstens soweit in seiner Zusammensetzung verändert werden, daß die nun daraus gewonnenen Osazone nicht mehr dem „Isomaltosazon“ entsprechen.

*

Bei der Behandlung des trockenen, pulverförmigen Bierextraktes mit abs. Alkohol und Anilin, geht neben einem leicht vergärbaren Zucker, offenbar Maltose, ein mit Bierhefe unvergärbares Kohlenhydrat, in Lösung. Ist dieses Kohlenhydrat, wie im vorliegenden Falle, der Maltose in ziemlicher Quantität beigemengt, so verhindert es die Identifizierung des Zuckers mittels der Osazonprobe.

Nach diesem ersten mißlungenen Versuch, aus dem Bier ein in jeder Beziehung einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde auf Grund der gesammelten Erfahrungen ein zweiter Versuch angestellt, der mich zum Ziele etwas näher brachte, ohne dasselbe aber ganz zu erreichen.

*

Zweiter Versuch.

Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials wurden 9 Liter Münchner Spatenbräu-Bock (wegen seines höheren Gehaltes an vergärbarem Zucker) unter Zusatz von etwas geschlemmter Kreide bei Wasserbad-Temperatur im Vacuum soweit eingedampft, bis die Destillation nur mehr sehr träge vor sich ging. Von einer direkten Behandlung des Bieres mit Bleiessig und und Tierkohle wurde abgesehen. Das Verdampfen ging in einem eisernen Topf schon beschriebener Art von $3^1/_2$ Liter vor sich, und der Zufluß des Bieres wurde durch einen Quetschhahn reguliert. Der erhaltene Syrup (2 Liter zu 37° Balling) wurde in $3^1/_2$ Liter 96%igen Alkohol gegossen, nach dem Absitzen der ausgefallenen Dextrine die alkoholische Lösung im Vacuum zu dünnem Syrup verdampft und dessen Trockensubstanz mit dem Ballingschen Saccharometer bestimmt.

Der Syrup wurde 3 Stunden mit 90%igen Alkohol ausgekocht, der Alkohol abgegossen, zum Syrup 2 Liter 90%iger Alkohol zugesetzt und weitere 3 Stunden unter Rückfluß damit behandelt.

Diese Extraktion des Bierextraktes mit 90%igem Alkohol bezweckte eine, wenn auch rohe Trennung der Dextrine von den leichter löslichen Kohlenhydraten, um bei der nachherigen Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol schon ein an und für sich einheitlicheres Produkt in Angriff nehmen zu können. Ich glaubte annehmen zu dürfen, daß durch die große Menge der anwesenden höheren Dextrine die Oberfläche vergrößert und dadurch die Extrahierbarkeit eines eventuell vorhandenen Maltodextrins durch Anilin und abs. Alkohol erhöht werde. Ein Produkt, in welchem der Hauptsache nach nur Maltose und sog. Maltodextrin d. i. Dextrin, welches bezüglich seiner Molekulargröße der Maltose sehr nahe steht, enthalten ist, sollte sich daher auch leichter und vollkommener in diese beide Komponenten spalten lassen, denn es war anzunehmen, daß bei der Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol infolge seiner leichteren Löslichkeit zunächst die Maltose in Lösung gehen werde. Wird der Lösungsprozeß zur gehörigen Zeit unterbrochen, so muß auch eine gewisse Trennung beider Teile stattgefunden haben.

Die alkoholischen Auszüge wurden zunächst im Vacuum zu dünnem Syrup, und dieser in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft. Eine weitere Reinigung des dicken Syrups durch Lösen desselben in Methylalkohol in der Hitze und Erkaltenlassen führte zu keinem Resultat, da sich der Syrup in heißem Methylalkohol fast restlos löste und in der Kälte sich fast nichts ausschied. Die dunkel gefärbte methylalkoholische Lösung ließ sich durch Filtration über Tierkohle ziemlich entfärben, wurde nachher zunächst im Vacuum und zuletzt auf dem Wasserbade soweit als möglich eingedampft und der erhaltene dicke Syrup durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenpulverigen Zustand übergeführt (A.). Ausbeute: 62 g.

Der nach dem Auskochen mit 90%igem Alko-

hol verbliebene Rückstand erwies sich nach der Osazonprobe als zuckerhaltig.

Um diesen Zucker zu gewinnen, erschien eine fraktionierte Fällung nach den Angaben Lintner und Dülf's[1]) am angebrachtesten.

Zu diesem Zweck wurde nach entsprechender Verdünnung des Rückstandes dessen Trockensubstanzgehalt durch Spindelung zu 215 g bestimmt, der Syrup in einer gewogenen Porzellanschale zur Ermittlung seines Wassergehaltes ziemlich weit eingedampft und wieder gewogen.

Es wurde nun mit dem Syrup eine Fällung mit 95%igem Alkohol in 10%iger Lösung ausgeführt.

Die berechnete Menge 96%iger Alkohol wurde in einem Kolben mit weitem Hals zum Sieden erhitzt, zu gleicher Zeit der Syrup durch Erwärmen auf dem Wasserbad verflüssigt und nach dem Sättigen mit heißem Alkohol unter fortwährendem Umschütteln in den übrigen heißen Alkohol langsam gegossen. Der größte Teil des Syrups schied sich sofort wieder aus, er verband sich nicht mit dem Alkohol, es ging daher wenig in Lösung.

Die nach dem Erkalten abgegossene braungefärbte alkoholische Lösung wurde zunächst im Vacuum zu dünnem Syrup, dieser auf dem Wasserbad soweit als möglich eingedampft, und der dicke Syrup durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trokkenpulverigen Zustand übergeführt (B.). Ausbeute: 20 g.

Untersuchung des aus (A.) gewonnenen Produktes.

60 g des Pulvers (A.) wurden in Portionen von je 20 g in Erlenmeyer-Kölbchen mit 150 g abs. Alkohol und 30 g frisch destilliertem Anilin 1 Stunde im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Ein Teil des Pulvers löste sich unter Schmelzen und Aufblähen, der Rest sammelte sich nachher am Boden des Gefäßes als schmierige Masse, die nunmehr ganz langsam in Lösung ging. Nach 1 Stunde wurde das Erhitzen unter-

[1]) Ber. 1893, 2533.

brochen, die Lösungen heiß abgegossen, vereinigt und auf schon beschriebene Weise auf einen Syrup verarbeitet. Ausbeute: 36 g Trockensubstanz.

Die nach dem Abgießen des Alkohols in den Kölbchen verbleibenden schmierigen Rückstände wurden in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt.

Krystallisationsversuch.

Der Syrup konnte auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden.

Gärversuch.

Eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Syrups wurde in 10%iger Lösung mit 3 g Bierhefe 24 Stunden bei 25° C vergoren. Die nach dieser Zeit entstandene Gewichtsabnahme entsprach 76% der angewandten Substanzmenge. Nach weiteren 24 Stunden war nur mehr eine ganz geringe Gewichtsabnahme bemerkbar, sodaß die Gärung als vollendet betrachtet wurde.

Die von der Hefe abfiltrierte und vom Alkohol befreite Lösung wurde zur Entfernung der Hefestoff-Wechselprodukte mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt, der flockige Niederschlag abfiltriert und das überschüssige Blei im Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das auf ungefähr 20 ccm eingedampfte klare Filtrat wurde mit 1,2 g Phenylhydrazin und 1,5 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es fiel weder in der Hitze, noch in der Kälte, noch auf Zusatz von abs. Alkohol etwas aus.

Verhalten des Syrups gegen Phenylhydrazin.

Eine 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Syrups wurde in 10%iger Lösung mit 1,2 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es schied sich

in der Hitze eine ziemliche Menge Dextrosazon aus. Die davon abfiltrierte Lösung gab beim Erkalten eine erhebliche Menge eines dunkelgelb gefärbten Osazons, das durch dreimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und im Vacuumtrockenschrank vollkommen wasserfrei gemacht wurde.

Das nach der drittmaligen Umkrystallisation dottergelbe Osazon nahm beim Trocknen eine orange Farbe an, welche beim Verreiben zu einem Pulver in eine bräunlich-gelbe überging.

Der Schmelzpunkt dieses Osazons lag bei 175 bis 178° C.

Die von dem in der Kälte ausgeschiedenen Osazon abfiltrierte Lösung gab auf Zusatz von abs. Alkohol keine Fällung von Dextrinosazon.

Spez. Drehungsvermögen des Syrups.

Die durch Erwärmen mit Wasser und nochmalige Filtration über Tierkohle völlig farblos und klar erhaltene Lösung des Syrups ergab für $\alpha_D = 123{,}5°$. Auch hier war anzunehmen, daß diese Verminderung der spez. Drehung der Anwesenheit von Glukose und hauptsächlich Fremdstoffen zuzuschreiben sei. Gleichzeitig ließ diese niedrige Drehung von neuem auf die Abwesenheit von gewöhnlichen Dextrinen im Syrup schließen.

Reduktionsvermögen.

Mit der oben aus dem Syrup hergestellten Lösung wurde in zirka 1%iger Lösung eine Bestimmung des Reduktionsvermögens ausgeführt, wobei Rm. = 82% gefunden wurde.

Untersuchung des aus (B.) gewonnenen Produktes.

Das trockene Pulver (20 g) wurde in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 150 g abs. Alkohol und 30 g Anilin eine Stunde im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, die Lösung heiß abgegossen und auf einen Syrup verarbeitet (3 g Trockensubstanz).

Mit dem erhaltenen Syrup wurde eine Osazonprobe ausgeführt, wobei ein bei 178—180° C. schmelzendes Osazon erhalten wurde.

Untersuchung der Rückstände (C.)

Die dunkelbraun gefärbte wässerige Lösung der Rückstände wurde durch Erhitzen im Wasserbade, Ausschütteln mit Chloroform bis zum Verschwinden der Anilinreaktion und Filtrieren über Tierkohle in eine fast entfärbte, 27 g Trockensubstanz enthaltende Lösung übergeführt. Ein damit ausgeführter quantitativer Gärversuch zeigte nach 48 Stunden 12 g vergärbaren Zucker an, welcher infolge der Beschaffenheit des Rückstandes bei der Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol nicht in Lösung ging.

Der vergorene Rückstand wurde mit Bleiessig von den Hefestoffwechsel-Produkten befreit und der Überschuß an Bleiessig durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die schwefelwasserstofffreie, durch nochmalige Filtration über Tierkohle entfärbte Lösung ergab für $\alpha_D = 86{,}7°$. Diese niedrige Drehung konnte nur durch eine starke Verunreinigung durch Fremdstoffe (Nichtkohlenhydrate) bedingt sein.

Synthetische Herstellung eines bei 175° C schmelzenden Osazons.

Eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des aus (A.) gewonnenen und schon untersuchten Syrups wurde mit 3 g frischer Bierhefe in 10%iger Lösung vergoren (48 Stunden), hernach von der Hefe abfiltriert, der Alkohol verjagt, die Hefestoffwechselprodukte durch Bleiessig von geringem Überschuß ausgefällt und abfiltriert, der Bleiessigüberschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt und der Schwefelwasserstoff durch Kochen der Lösung verjagt. Der klaren Lösung wurden hierauf 3,5 g reine krystallisierte Maltose zugesetzt, zu dünnem Syrup verdampft, welcher durch 40 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht, mit 3 g Phenylhydrazin und 5 g 50%iger Essigsäure 1½

Stunden in einem Erlenmeyer-Kölbchen im kochenden Wasserbad erhitzt wurde.

Beim Erkalten schied sich ein dunkelgelbes Osazon aus, das durch dreimaliges Umkrystallisieren gereinigt und im Vacuum-Trockenschrank getrocknet wurde. Das nach der drittmaligen Umkrystallisation dottergelbe Osazon nahm beim Trocknen eine orange Farbe an, welche beim Verreiben zu einem Pulver in eine bräunlich-gelbe überging.

Der Schmelzpunkt des Osazons lag bei 175° C.

Der Schmelzpunkt des reinen Maltosazons liegt bei zirka 200° C.

Zusammenfassung der Resultate des zweiten Versuches.

Wie ersichtlich, ist es mir auch bei dieser Versuchsanordnung nicht geglückt, aus dem Bierextrakt reine Maltose zu gewinnen. Hingegen lieferte diese Versuchsanordnung ein Produkt, welche zu 76% aus vergärbarem Zucker bestand, während der unvergärbare Anteil desselben kein in Alkohol unlösliches Osazon lieferte, und somit auch kein gewöhnliches Dextrin sein konnte. Daß der vergärbare Zucker Maltose und nicht Isomaltose sei, kann jetzt mit größerer Sicherheit behauptet werden.

Die Gründe dafür sind folgende:

1) Ist überhaupt kein Osazon vom Schmelzpunkt des „Isomaltosazons" erhalten worden.

2) Die leichte Vergärbarkeit des Zuckers.

3) Das Steigen des Osazonschmelzpunktes bei Verminderung des beigemengten unvergärbaren Bestandteiles.

Sind 50 Prozent des Produktes unvergärbar (Versuch I), so wurde daraus ein Osazon mit bei 150—153° liegendem Schmelzpunkt erhalten. Bei einem Gehalte von zirka 25 Prozent an Unvergärbarem lag der Osazonschmelzpunkt bei 178—180° C. Es ist daher anzunehmen, daß bei weiterer Verringerung des verunreinigenden Bestandteiles der Schmelzpunkt des Osazons dem das Maltosazons sehr nahe kommen würde.

4) Eine Stütze für die Annahme, daß die vergorene Substanz tatsächlich Maltose sei, ist dadurch gegeben, daß durch Beimengung einer dem vergorenen Zucker entsprechenden Menge Maltose zum Gärrückstand wieder ein Produkt erhalten werden konnte, dessen Osazon dem der ursprünglichen Substanz entsprach.

Das aus dem Bier abgeschiedene Produkt mit 76 Prozent vergärbarem Zucker besteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach aus ebensoviel Maltose (neben kleinen Mengen von Glukosen), während den Rest Nichtzuckerstoffe ausmachen. Je nach der Menge dieser unvergärbaren Stoffe, in welcher dieselben der Maltose beigemengt sind, wird der Schmelzpunkt des Maltosazons verschieden hoch ausfallen und die Krystallisation der Maltose verhindert.

Was die Natur dieser die Maltose verunreinigenden Stoffe betrifft, so kann vorläufig nur soviel konstatiert werden, daß beim Behandeln des unvergärbaren Anteils mit Phenylhydrazin ein in Wasser und Alkohol lösliches Osazon entsteht. Es ist demnach in demselben auch ein Kohlenhydrat vorhanden, welches weder gewöhnliches Dextrin noch Zucker, sondern eine Zwischenstufe beider ist.

Nach diesem zweiten mißlungenen Versuch, aus dem Bier reine Maltose abzuscheiden, sollte noch eine dritte Arbeitsweise, die dies bezweckte, ausprobiert werden, jedoch wieder ohne Erfolg.

Dritter Versuch.

Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials wurden $1^1/_2$ Liter Spatenbier in einer Porzellanschale zu dünnem Syrup verdampft und dessen Trockensubstanz durch Spindelung festgestellt. Die geringere Menge des angewendeten Bieres bezweckte eine leichtere quantitative Führung des Versuches. Der erhaltene Syrup wurde in einer gewogenen Porzellanschale stark eingedampft, gewogen und durch Subtraktion der Trockensubstanz sein Wassergehalt berechnet. Er wurde hierauf mit

96%igem Alkohol und 30 g Anilin zwei Stunden im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abgießen der Lösung von dem in der Hitze zähflüssigen, in der Kälte zähen Rückstand wurde derselbe noch zweimal je zwei Stunden mit $^1/_2$ Liter 96%igem Alkohol und 25 g Anilin ausgekocht, wonach sich in 2 g des Rückstandes mittels der Osazonprobe kein Zucker mehr nachweisen ließ.

Die vereinigten Lösungen wurden weiter verarbeitet und so ein 13 g Trockensubstanz enthaltender, ziemlich süßschmeckender Syrup erhalten.

Der Syrup wurde durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenpulverigen Zustand übergeführt, das Pulver mit je $^1/_2$ Liter 96%igem Alkohol dreimal zwei Stunden unter Rückfluß ausgekocht, wobei bloß ein Teil des Pulvers in Lösung ging. Rückstand: A.

Die alkoholischen Lösungen wurden verdampft und so ein Syrup erhalten, der aber auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Er wurde daher mit dem Rückstand (A.) wieder vereinigt und damit ein Gärversuch und eine Osazonprobe ausgeführt.

Eine 3 g Trockensubstanz enthaltende Menge des Syrups wurde in 10%iger Lösung mit 2 g frischer Bierhefe 48 Stunden vergoren. Die nach dieser Zeit entstandene Gewichtsabnahme entsprach 46 Prozent der angewandten Trockensubstanz.

Der Schmelzpunkt des aus dem Syrup gewonnenen Osazons lag bei 146—148° C.

Der Syrup wurde nun durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenpulverigen Zustand übergeführt und das Pulver (7 g) mit 10 g frisch destilliertem Anilin und 70 g abs. Alkohol eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, die Lösung abgegossen und auf einen Syrup (2 g Trockensubstanz) verarbeitet, der nicht krystallisieren wollte und der ein Osazon vom Schmelzpunkt 158—162° C lieferte.

Die zweckmäßigste Methode zur Gewinnung eines zuckerreichen Produktes aus dem Biere ist, wie ersichtlich, die unter dem „zweiten Versuch“ beschriebene.

Die Extraktion des Bierextraktes mit 96%igem Alkohol und Anilin führt zwar rascher und radikaler zu einem zuckerhaltigen Syrup, als die Extraktion mit 90%igem Alkohol, auch sind die Ausbeuten dabei größer, jedoch ist der durch letztere Methode erhaltene Syrup reiner (zuckerreicher), so daß aus demselben durch Behandlung mit Anilin und abs. Alkohol ein viel zukkerreicheres Produkt erhalten werden kann, als aus dem nach erster Methode erhaltenen bei derselben Behandlung.

Da es aber auf keine Weise gelingen wollte, aus dem Biere, infolge der Anwesenheit eines, der Maltose fest anhaftenden, mit Bierhefe unvergärbaren Kohlenhydrats und anderer Verunreinigungen, reine, krystallisierte Maltose abzuscheiden, so wurden die dies bezweckenden Versuche vorläufig aufgegeben, um durch das Studium der Umwandlungsprodukte der Stärke durch Diastase bei 70° Maischtemperatur, einige Anhaltspunkte über die Natur dieses Kohlenhydrats zu gewinnen, und womöglich dasselbe auch zu isolieren.

Maischt man Stärke bei 70° C, so erhält man ein Produkt, welches dem Bierextrakt der Hauptsache nach ähnlich zusammengesetzt ist, daher die dort gemachten Erfahrungen, auch hier von Nutzen sein könnten.

*

Zunächst sollte der Versuch angestellt werden, ob aus einer bei 70° C bereiteten Maische, nach demselben Verfahren, welches zur Gewinnung von krystallisierter Maltose aus einer bei 60° C bereiteten Maische angewendet wurde, reine, krystallisierte Maltose abzuscheiden sei.

500 g prima Kartoffelstärke wurden mit 500 g Wasser und 100 ccm eines Malzauszuges angerührt und die Stärkemilch unter Umrühren in zwei Liter siedendheißes Wasser gegossen. Die Temperatur sank auf ungefähr 70° C und der Kleister verflüssigte sich fast momentan.

Es wurde hierauf der Rest des Malzauszuges zugesetzt und bei 70° C bis zur schwach rotbraunen Jodreaktion (Tüpfelprobe) verzuckert. Nach dem Abtöten der Diastase durch Erhitzen auf 90° C. wurde die ver-

zuckerte Maische mit zwei Liter Wasser verdünnt und heiß durch ein großes Faltenfilter filtriert. Nach dem Spindeln der klaren Würze wurde dieselbe in einer gewogenen Porzellanschale soweit als möglich eingedampft, gewogen und daraus durch Subtraktion der Trockensubstanz der Wassergehalt des Syrups berechnet, welcher nun mit 90%igem Alkohol ausgekocht wurde.

Der dicke Syrup wurde heiß und ohne Verluste in den $3^1/_2$ Liter fassenden eisernen Topf gebracht und daselbst mit der berechneten Menge 96%igem Alkohol drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wurde hierauf abgegossen, und der Rückstand noch zweimal mit je $1^1/_2$ Liter 90%igem Alkohol $1^1/_2$ Stunden ausgekocht. Rückstand: A.

Die alkoholischen Auszüge wurden zunächst im Vacuum zu dünnen Syrup, dieser in einer Porzellanschale soweit als möglich eingedampft und durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenen pulverigen Zustand übergeführt. Ausbeute bloß 32 g.

Das trockene Pulver wurde mit 50 g Anilin und 250 g abs. Alkohol eine Stunde im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, die Lösung von dem in der Hitze weichen Rückstand abgegossen und auf einen Syrup mit 14 g Trockensubstanzgehalt verarbeitet, welcher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das aus dem Syrup gewonnene Osazon schmolz bei 155—160° C.

Der Gärversuch zeigte nach 48 Stunden 59 Prozent vergärbare Trockensubstanz an.

Der unvergärbare Rückstand wurde nach vorhergegangener Entfernung des Alkohols und der Hefestoffwechselprodukte mit Phenylhydrazin behandelt. Es fiel weder in der Hitze, noch in der Kälte, noch auf Zusatz von abs. Alkohol etwas aus.

Unter den Einwirkungsprodukten der Diastase auf Stärke bei einer Maischtemperatur von 70° C befindet sich demnach ein in abs. Alkohol-Anilin lösliches, durch Bierhefe unvergärbares Kohlenhydrat, von welchem die Maltose durch das Anilinverfahren nicht ganz zu befreien ist. Dieses Kohlenhydrat ist kein gewöhnliches

Dextrin, denn es liefert kein in abs. Alkohol unlösliches Osazon. Ist es der Maltose in ziemlicher Quantität beigemengt, so verhindert es die Krystallisation derselben und drückt den Schmelzpunkt ihres Osazons stark herunter.

Das Vermögen eines Gemisches von abs. Alkohol und Anilin, die reduzierenden Zuckerarten und gewisse ihnen nahestehende, ebenfalls mit Carbonylgruppen versehene Kohlenhydrate zu lösen, ist im Laufe dieser Untersuchungen verschiedentlich angewendet worden, um genannte Substanzen von Dextrinen zu trennen. Es war daher nicht uninteressant, die Ausbeuteverhältnisse dieser Trennungsmethode etwas näher zu beleuchten.

Die Größe der in Lösung gegangenen Substanzmenge ist in erster Linie abhängig von der Beschaffenheit des auszukochenden Produktes, dann von der Dauer des Erhitzens, von der Menge und der Zusammensetzung der zur Auskochung angewendeten Flüssigkeit, und in gewissem Grade auch von der Art des Erhitzens.

Die Beschaffenheit des auszukochenden Produktes.

Dasselbe wird in trockenem, pulverförmigem Zustand angewendet. Bleibt es bei der Behandlung mit abs. Alkohol und Anilin in dieser Form, so löst sich die Maltose ziemlich rasch und quantitativ auf, während die Dextrine ungelöst und zuckerfrei zurückbleiben.

Backt hingegen das Produkt beim Erhitzen mit abs. Alkohol und Anilin zusammen, oder liefert es gar eine Schmiere, so ist das Auskochen mit Schwierigkeiten verbunden. Das Produkt läßt sich nur schwer oder überhaupt nicht quantitativ entzuckern und das in Lösung Gegangene ist keine reine Maltose.

Die Tatsache, daß oft ein Zusammenbacken oder Verschmieren des auszukochenden Produktes eintritt, kommt entweder von einem Wassergehalt der angewendeten Substanzen her, liegt aber meistens in der Natur des auszukochenden Produktes, wie dies zum Beispiel bei dem Bierextrakt der Fall war.

Einwirkungsdauer.

Solange noch Maltose in dem mit Alkohol und Anilin zu behandelndem Produkt enthalten, ist die Menge des in Lösung Gegangenen desto größer, je länger die Einwirkungsdauer.

Zusammensetzung der Lösungsflüssigkeit.

Über das Lösungsvermögen des Anilins für Maltose siehe Seite 11.

Ein Gemisch von Anilin und abs. Alkohol löst Maltose schwerer als Anilin allein, dafür ist aber das in Lösung gegangene Produkt entsprechend reiner. Denn die Anwesenheit des abs. Alkohol ist es, welche das Lösen der Dextrine verhindert und je größer der Überschuß des abs. Alkohols, desto vollkommener bleiben dieselben ungelöst.

Die Dextrine besitzen ebenfalls, wenn auch im Vergleich mit der Größe des Moleküls wenige Carbonylgruppen, aber diese würden genügen, um eine wenigstens geringe Löslichkeit in Anilin zu bewirken, was aber durch die Gegenwart einer entsprechenden Menge abs. Alkohols verhindert wird.

Bei der Bildung von Maltoseanilid aus Maltose und Anilin wird Wasser frei, welches bei Anwesenheit von nur wenig abs. Alkohol denselben verdünnen und so mehr oder weniger in seiner Wirksamkeit beeinträchtigen würde, dies geht aber auf Kosten der Reinheit des in Lösung gegangenen Produktes. Die Menge des neben dem Anilin vorhandenen abs. Alkohols muß daher so bemessen werden, daß dieser Fall nicht eintritt.

Als bestes Verhältnis hat sich erwiesen eine Menge von 15 g Anilin und 75 g abs. Alkohol auf je 10 g Maltose.

Schließlich sei noch kurz die Art des Erhitzens erwähnt.

Die Größe und die Art des anzuwendenden Gefäßes richtet sich nach der Menge und Beschaffenheit des auszukochenden Produktes.

Im Laufe dieser Untersuchungen sind dafür verschiedene Beispiele zu finden.

Handelt es sich zum Beispiel darum, große Mengen eines Produktes auf einmal und in kurzer Zeit mit abs. Alkohol und Anilin auszukochen, wobei der im Gefäße verbleibende Rückstand eine zähe, kompakte oder spröde Beschaffenheit annimmt, demzufolge er sich nicht ohne weiteres aus einem Glasgefäß entfernen lassen würde, so eignet sich zur Auskochung am besten ein eiserner, emaillierter Topf von beschriebener Art.

Sollen dagegen kleinere Mengen, schon an und für sich reinere Produkte bearbeitet werden, und wird kein Gewicht darauf gelegt, den Rückstand in unverändertem Zustande aus dem Gefäße zu entfernen, so eignen sich sehr gut zu diesem Zweck Erlenmeyer-Kölbchen, die sich während des Erhitzens öfters umschütteln lassen, und in denen der Fortgang der Reaktion gut zu beobachten ist. Die Flüssigkeitsmenge soll nie mehr als $^2/_3$ des Gefäßraumes ausmachen.

Zum Erhitzen wird ein im Kochen befindliches Wasserbad verwendet. Das Gefäß soll so weit in das siedende Wasser eintauchen, daß das äußere und innere Flüssigkeitsniveau ungefähr gleich hoch ist. Der gutwirkende Rückflußkühler wird mittels eines tadellosen Korkstopfens angebracht.

Aus den besprochenen Tatsachen geht hervor, daß es nicht möglich ist, bestimmte, für alle Fälle gültige Zahlen betreff der Ausbeuteverhältnisse des Anilidverfahrens anzuführen. Es sei deshalb bloß ein Beispiel herausgegriffen, welches die Anwendbarkeit des Anilidverfahrens in günstigem Lichte erscheinen läßt.

Auf Seite 62 wurde der Versuch beschrieben, aus bei 70° C gemaischtem Stärkekleister krystallisierte Maltose zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die filtrierte und eingedampfte Würze zunächst mit 90%igem Alkohol wiederholt ausgekocht, die alkoholischen Auszüge verdampft und so ein Syrup mit 32 g Trs. erhalten. Dies bewies, daß bei der Extraktion einer bei 70° C bereiteten Maische mit 90%igem Alkohol sehr schlechte Ausbeuten erzielt werden. Der Rückstand A. enthielt noch 11% vergärbare Substanz, welche der Extraktion mit 90%igen Alkohol widerstand. Um die

energischere Wirkung eines Anilin- abs. Alkohol-Gemisches dem gegenüber festzustellen, wurden 120 g des trockenen pulverisierten Rückstandes A., welche 13,2 g vergärbare Substanz enthielten, zweimal mit je 30 g Anilin und 150 g abs. Alkohol 2 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Lösungen wurden vereinigt und auf einen Syrup verarbeitet, der 10,4 g Trs. enthielt, was einer Ausbeute von 75,7% entspricht. Also ist das Anilidverfahren auch in solchen Fällen, wo man mit Alkohol allein nicht zum Ziele kommt, zur Entzukkerung von Dextrin-Zuckergemischen mit Vorteil anwendbar.

Isolierung eines sogenannten Maltodextrins aus den bei 70% C entstandenen Einwirkungs-Produkten der Diastase auf Stärkekleister.

Über das Maltodextrin Herzfelds und von Brown und Morris siehe Seite 24. u. 25.

Unter den Einwirkungsprodukten der Diastase auf Stärkekleister bei 70° C befindet sich ein in abs. Alkohol-Anilin lösliches, durch Bierhefe unvergärbares Kohlenhydrat, welches der Maltose in gewisser Quantität beigemengt, deren Krystallisation verhindert und den Schmelzpunkt ihres Osazons soweit herunterdrückt, daß dieses mit dem „Isomaltosazon" identisch erscheint.

Es mußte auf Grund der gesammelten Erfahrungen versucht werden, diese Substanz in reinem Zustande zu gewinnen.

Das Prinzip, welches mir die einwandfreie, ohne besondere Schwierigkeiten verbundene Reindarstellung dieser Substanz versprach, war folgendes:

Wird aus dem bei 70° C erhaltenen diastatischen Einwirkungsprodukten die Maltose zunächst vergoren, der vergorene Rückstand in trockenem, pulverigem Zustande mit abs. Alkohol-Anilin behandelt, so kann jetzt bloß jenes unvergärbare, in abs. Alkohol-Anilin lösliche Kohlenhydrat in Lösung gehen, welches bei der Behandlung der unvergorenen Maische mit abs. Alkohol-Anilin stets mit der Maltose in Lösung ging und dieselbe verunreinigte. Da Dextrine bei dieser Behandlung ganz ungelöst bleiben, und die Maltose durch Gärung vollständig zu entfernen ist, kann der Reindarstellung des erwähnten Körpers nach dieser Methode nichts entgegenstehen.

*

1 kg prima Kartoffelstärke wurde mit 1 Liter Wasser und mit 200 ccm eines Malzauszuges 1 : 4 angerührt und die Stärkemilch unter Umrühren in 4 Liter siedend heißes Wasser gegossen. Die Temperatur sank dabei auf ungefähr 70° C und der Kleister verflüssigte sich fast momentan.

Es wurde hierauf der Rest des Malzauszuges (600 ccm) zugesetzt und bei 70° C bis zur rein roten Jodreaktion (Tüpfelprobe) verzuckert. Nach dem Abtöten der Diastase durch Erhitzen auf 90° C wurde die Maische mit 3 Liter Wasser verdünnt und mit 200 g frischer Bierhefe 4 Tage bei 28—30° C zum Gären gebracht. Die vergorene Maische wurde hierauf von der Hefe durch ein gehärtetes Schleicher- und Schüll'sches Faltenfilter abfiltriert und in einer Porzellanschale soweit als möglich eingedampft, der dicke Syrup durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trokkenpulverigen Zustand übergeführt und das Pulver in dem 1 Liter fassenden eisernen Topf mit 100 g Anilin und 500 g abs. Alkohol 3 Stunden im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde hierauf nach beschriebener Methode auf einen Syrup verarbeitet, aus welchem die letzten kleinen Reste Maltose durch 24stündige Gärung mit 2 g frischer Bierhefe vollständig entfernt wurden. Der vergorene Rückstand wurde nach dem Entfernen der Hefestoffwechselprodukte, durch Eindampfen, Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther, gründliches Waschen des Pulvers mit Äther und Trocknen desselben im Soxhletschen Trockenschrank, als weißes, nicht hygroskopisches, fast geschmackloses Pulver erhalten. Ausbeute nur $5^1/_2$ g.

$$\alpha_D = 170^0$$

$$Rm = 34\%$$

1 g der Substanz wurde in 10%iger Lösung mit 0,6 g Phenylhydrazin und 0,6 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es fiel weder in der Hitze noch in der Kälte, noch auf Zusatz von abs. Alkohol etwas aus.

Eine Mischung von 0,5 g der Substanz mit 0,5 g reiner Maltose lieferte, in 10%iger Lösung mit 0,6 g Phenylhydrazin und 0,6 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, ein dunkelgelbes

Osazon, welches nach dreimaliger Umkrystallisation aus heißem Wasser einen Schmelzpunkt von 148—151° zeigte. Das nach der drittmaligen Umkrystallisation dottergelbe Osazon nahm beim Trocknen im Vacuumtrockenschrank eine orange Farbe an, welche beim Verreiben desselben zu einem Pulver in eine bräunlichgelbe überging.

Ein aus 1,2 g reiner Maltose und 0,5 g der Substanz hergestellter Syrup konnte nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden. Derselbe Syrup lieferte ein Osazon, dessen Schmelzpunkt bei 175° C lag.

Eine Mischung von 4,5 g reiner Maltose und 0,5 g der Substanz lieferte ein Osazon mit einem bei 190° liegenden Schmelzpunkt.

Ein aus 80% reiner Maltose und 20% der Substanz hergestellter Syrup konnte nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden. Das Osazon dieses Gemisches schmolz bei 180° C.

Wie ersichtlich, haben wir es hier mit einer Substanz zu tun, welche dem Maltodextrin Herzfelds und von Brown und Morris entspricht.

Die Annahme der Gegner der Maltodextrine, dieselben seien wechselnde Gemische von „Isomaltose" mit Dextrin, kann bei dem von mir dargestellten Maltodextrin nicht zutreffen, denn:

1. Ist der Körper unter denen für die Maltose und Isomaltose angegebenen Bedingungen nicht vergärbar, kann also keine „Isomaltose" enthalten (angenommen, daß eine solche existieren und vergärbar sein würde).

2. Liefert er beim Behandeln mit Phenylhydrazin kein in der Kälte unlösliches Osazon, kann also auch aus diesem Grunde keine „Isomaltose" enthalten.

3. Liefert er beim Behandeln mit Phenylhydrazin kein in Alkohol unlösliches Osazon, enthält also kein Dextrin.

4. Liefert er beim Behandeln mit Diastase bei 60° C Maltose, welche sich durch die Osazonprobe nachweisen läßt. Die Überführbarkeit der Maltodextrine durch Diastase in Maltose ist nach Brown und Morris eine spez. Eigenschaft derselben.

*

Verhalten eines aus Maltose und Maltodextrin hergestellten Gemisches gegen abs. Alkohol-Anilin.

Ein aus 1 g reiner Maltose und 1 g trockenen Maltodextrin hergestelltes Gemisch wurde mit 3 g Anilin und 15 g abs. Alkohol in einem Erlenmeyer-Kölbchen im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt.

Unter Erweichen der Masse löste sich die Maltose und ein Teil des Maltodextrins langsam auf, der Rest des Maltodextrins verblieb am Boden des Kölbchens als in der Hitze weicher, in der Kälte harter Rückstand.

*

Die aus 1 kg Stärke erhaltene sehr geringe Ausbeute an Maltodextrin fand ich dadurch erklärlich, daß das Maltodextrin für sich allein, d. h. in Abwesenheit von Maltose, mit abs. Alkohol-Anilin behandelt, viel schwerer in Lösung geht als bei Gegenwart von Maltose. Ähnliches läßt sich ja betreff der Löslichkeit der Dextrine und Maltodextrine im Alkohol sagen, da sich diese Körper in Alkohol, welcher Maltose bereits gelöst enthält, viel leichter auflösen, als in reinem Alkohol.

Um daher größere Ausbeuten an Maltodextrin zu erzielen, verfährt man besser so, daß man ohne vorhergegangene Gärung das maltose- und maltodextrinhaltige Produkt mit abs. Alkohol-Anilin behandelt, die Lösung auf einen Maltose-Maltodextrin-Syrup verarbeitet, aus welchem die Maltose durch Gärung entfernt wird.

Der Gärungsrückstand wird von den Hefestoffwechselprodukten befreit und schließlich in den trokkenen, pulverigen Zustand übergeführt.

500 g Kartoffelstärke wurden nach dieser Arbeitsweise auf Maltodextrin verarbeitet, und so schließlich 10 g des letzteren erhalten, was eine viermal bessere Ausbeute, im Vergleich mit der ersten bedeutet. Das Maltodextrin erwies sich übrigens als vollkommen identisch mit dem zuerst dargestellten.

Die relativ leichte Gewinnung eines, dem Herzfeldschen Maltodextrin und dem von Brown und Morris entsprechenden Produktes aus bei 70° C verzuckertem Stärkekleister, und die Erkenntnis, daß es dieser Körper sei, welcher die Gewinnung von krystallisierter Maltose aus bei 70° C verzuckertem Stärkekleister mittels der Anilinmethode verhindert und die Eigenschaften der Maltose so sehr beeinflußt, ließ als nächste Aufgabe die Isolierung einer diesem Körper entsprechenden Substanz aus dem Bier erscheinen.

Die wiederholt gemachte Beobachtung, daß das mittels der Anilinmethode aus dem Bierextrakt gewonnene Produkt ein unvergärbares Kohlenhydrat hinterlasse, welches weder Maltose, noch Isomaltose, noch Dextrin war, wies auch hier den zur Gewinnung dieses Kohlenhydrats einzuhaltenden Weg an.

Als Ausgangsmaterial dienten 10 Liter Münchner Spatenbier. Dasselbe wurde auf zirka die Hälfte eingedampft, und bei 70° C 48 Stunden dialysiert. Nach dem Verdampfen der vereinigten Dialysate zum Syrup wurde derselbe durch Verreiben mit abs. Alkohol und abs. Äther in den trockenpulverigen Zustand übergeführt. Ausbeute: 130 g.

Das trockene Pulver wurde mit 150 g Anilin und 750 g abs. Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunden im kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, die Lösung von dem in der Hitze weichen Rückstand abgegossen, welcher nach dem Erkalten durch Verreiben mit abs. Alkohol gepulvert, nochmals mit der vorherigen Lösungsflüssigkeit $1\frac{1}{2}$ Stunden ausgekocht wurde. Die Lösung ergab auf die übliche Weise weiter verarbeitet, einen süßen Syrup mit 32 g Trockensubstanz, welcher in 10%iger Lösung mit 20 g Bierhefe 48 Stunden vergoren wurde. Aus dem Trockensubstanzgehalt der Lösung vor und nach der Gärung berechnete sich für den angewandten Syrup ein Gehalt von 70% an vergärbarem Zucker.

Der vergorene Rückstand wurde durch Behandlung mit Bleiessig gereinigt und ergab schließlich einen Syrup mit 7 g Trockensubstanz.

Die spezifische Drehung des Syrups betrug 89,2°, das Reduktionsvermögen: 38%.

Diese auffallend niederen Zahlen wiesen auf eine starke Verunreinigung des Syrups hin, welche bloß durch Fremdstoffe bedingt sein konnte. Um dies zu konstatieren, und um einen Anhaltspunkt für den Reinheitsgrad des Syrups zu gewinnen, wurde mit einer 2 g Trockensubstanz entsprechenden Menge desselben eine Bestimmung des Dextrosewertes durch Inversion mit Salzsäure ausgeführt[1]), welche einen Kohlenhydratgehalt von 65% im Syrup anzeigte. 35% des Syrups bestanden demnach aus Nichtkohlenhydraten, welche die spez. Drehung und das Reduktionsvermögen so stark herabdrückten.

Verhalten des Syrups gegen Phenylhydrazin.

Eine 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Syrups wurde in 10%iger Lösung mit 1,2 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es fiel weder in der Hitze, noch in der Kälte, noch auf Zusatz von abs. Alkohol etwas aus.

Verhalten des Syrups gegen Diastase.

Auf eine 1 g Trockensubstanz enthaltende 10%ige Lösung des Syrups wurde Merck'sche Diastase zwei Stunden bei 60° C einwirken gelassen. Nach dem Abtöten der Diastase und Filtrieren der Lösung wurde dieselbe mit 1,2 g Phenylhydrazin und 2 g 50%iger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, worauf beim Abkühlen der Lösung ein dunkelgelbes Osazon ausfiel, welches nach zweimaliger Umkrystallisation bedeutend heller wurde. Beim Trocknen im Vacuum-Trockenschrank nahm es eine orange Farbe an.

Die Gründe, welche das Vorhandensein eines ganz niedrigen, der Maltose schon sehr nahestehenden Dextrins, eines sogenannten Maltodextrins im Syrup

[1]) Z. ang. Chem. 1904, 1173.

als höchstwahrscheinlich erscheinen ließen, waren folgende:

1) Die Möglichkeit, ein solches Maltodextrin aus bei 70° C verzuckertem Stärkekleister nach der Anilinmethode in reinem Zustande zu erhalten.

2) Nach Anbringen der aus dem Dextrosewerte abgeleiteten Korrektion werden für α_D und für das Reduktionsvermögen Zahlen erhalten, die sich denen des aus Stärke gewonnenen Maltodextrins nähern.

3) Die Osazonprobe bewies, daß man es hier mit einer Substanz zu tun hat, die weder Maltose, noch „Isomaltose", noch ein gewöhnliches Dextrin enthielt, sondern gewissermaßen als eine Zwischenstufe von Maltose und Dextrin betrachtet werden kann.

4) Die Möglichkeit, das Produkt durch Einwirkenlassen von Diastase bei 60° C in Maltose, wenn auch nicht vollständig, überzuführen. Diese Eigenschaft kommt nach Brown und Morris den sogenannten Maltodextrinen allgemein zu.

Zusammenfassung der Resultate.

Mit Hilfe des Anilins ist im Maltoseanilid in Körper dargestellt und charakterisiert worden, der geeignet erscheint, in vielen Fällen zur Isolierung und Reindarstellung der Maltose zu dienen.

Das Anilin kann Anwendung finden zur bequemen Darstellung von krystallisierter Maltose aus bei 60° C verzuckertem Stärkekleister und zur Darstellung von zuckerfreiem Achroodextrin. Auch ist es gelungen, mit Hilfe des Anilins aus bei 70° C verzuckertem Stärkekleister ein dem Herzfeld'schen und dem von Brown und Morris entsprechendes Maltodextrin zu gewinnen.

Leider ist es mir aber nicht geglückt, durch Anwendung des Anilins das Endziel zu erreichen: kristallisierte Maltose aus jedem beliebigen Maltose-Dextrin-Gemisch, und somit auch aus dem Bier, abzuscheiden: denn bei Anwesenheit von sogenannten Maltodextrinen neben Maltose ist es nicht möglich, die Maltose durch das Anilinverfahren in vollständig reinem Zustande zu gewinnen, weil das Maltodextrin bei dieser Behandlung teilweise mit in Lösung geht, und, die Maltose verunreinigend, ihre Nichtkrystallisierbarkeit bedingt. Die Menge des verunreinigenden Maltodextrins hat erhebliche Schwankungen der Osazonschmelzpunkte zur Folge; größere Quantitäten bringen die Schmelzpunkte dem des „Isomaltosazons" nahe, während der Schmelzpunkt eines nur geringere Mengen Maltodextrin enthaltenden Gemisches von dem des reinen Maltosazons nicht weit entfernt liegt.

Die Beweise für das Nichtvorhandensein einer

„Isomaltose“ im Bier sind zwar bloß indirekter Natur, aber am Ende genügend überzeugend.

Ist mir immerhin der klarste Beweis für das Nichtvorhandensein der Isomaltose unter den diastatischen Spaltungsprodukten der Stärke, die Darstellung krystallisierter Maltose aus dem Bier und der bei 70° C bereiteten Maische, nicht gelungen, so dürfte doch meine Arbeit den Anspruch erheben können, die Wege gewiesen zu haben, in deren Richtung fortschreitend, spätere Forscher das zu erreichen vermöchten, was mir versagt blieb.